

# **Entwicklung und Charakterisierung eines Hochleistungs-MIP-AES-Systems zur Analyse wässriger Lösungen**

Vom Fachbereich Chemie  
der Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
**Doktors der Naturwissenschaften**  
genehmigte Dissertation von

Artur Geiger  
aus  
Beuthen

Referent: Prof. Dr. Alfred Golloch

Korreferent: Prof. Dr. Karl Molt

Tag der mündlichen Prüfung: 25.10.2005

Für Fräuzi

Herrn Prof. Dr. A. Golloch danke ich für die Überlassung des interessanten Themas und seine stets wohlwollende Förderung.

Herrn Prof. Dr. K. Molt danke ich herzlich für die Übernahme des Korreferates.

Frau PD Dr. U. Telgheder gilt mein besonderer Dank für ihre Anregungen, Diskussionsbereitschaft, ihr Interesse und ihre Unterstützung während der Konzeption und Entstehung dieser Arbeit.

Herrn Dr. S. Kirschner danke ich für die vielen Fachgespräche und die gelungene Zusammenarbeit im Labor.

Weiterhin gilt mein Dank der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. A. Golloch und allen Mitarbeitern des Fachgebietes Instrumentelle Analytische Chemie.

Der Feinmechaniker-Mannschaft um Herrn Kupperschmidt danke ich für die Geduld und Fantasie bei der Umsetzung technischer Details.

Nicht zuletzt danke ich ganz herzlich meiner Familie und besonders Ingrid, für die unermüdliche Unterstützung.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1. Atomemissionsspektroskopie (AES) . . . . .	2
1.1.1. Geschichtliche Entwicklung . . . . .	2
1.1.2. Methodenentwicklung . . . . .	4
1.2. Plasma . . . . .	6
1.2.1. Elementarprozesse in Plasmen . . . . .	8
1.3. Anregungsquellen . . . . .	10
1.3.1. Bogen . . . . .	12
1.3.2. Hochspannungsfunken . . . . .	13
1.3.3. Gleichstromplasma . . . . .	15
1.3.4. Induktiv-gekoppeltes-Plasma . . . . .	17
1.3.5. Mikrowellenplasma . . . . .	20
1.3.5.1. Kapazitiv gekoppeltes Mikrowellenplasma . . . . .	21
1.3.5.2. Microwave-plasma-torch . . . . .	22
1.3.5.3. Mikrowellen-induziertes-Plasma . . . . .	23
1.4. Plasmaanwendungen . . . . .	24
<b>2. Problemstellung</b>	<b>26</b>

<b>3. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>27</b>
3.1. Beschreibung der Methode . . . . .	27
3.2. Beschreibung des Analysensystems . . . . .	28
3.2.1. Analytzufuhr . . . . .	30
3.2.2. Aerosolgeneration . . . . .	31
3.2.2.1. Zerstäuber . . . . .	31
3.2.2.2. Zerstäuberchammer . . . . .	32
3.2.3. Anregungseinheit . . . . .	33
3.2.3.1. Entladungsrohr . . . . .	33
3.2.3.2. Resonanzraum . . . . .	35
3.2.4. Generator . . . . .	37
3.2.5. Optisches System/Signaldetektion . . . . .	37
3.2.6. Gasversorgung . . . . .	40
3.2.6.1. Gassystem . . . . .	40
3.2.6.2. Plasmagas . . . . .	40
3.2.7. Zündung des Plasmas . . . . .	41
3.3. Systemanpassung . . . . .	42
3.3.1. Anpassung der Wellenausbreitung im Resonanzraum . . . . .	42
3.3.2. Wahl der Zerstäuberchammer . . . . .	43
3.3.3. Entwicklung des Entladungsrohres . . . . .	47
3.3.3.1. Materialwahl . . . . .	48
3.3.3.2. Standzeit . . . . .	51
3.3.3.3. Position des Entladungsrohres . . . . .	52
3.3.3.4. Formgebung . . . . .	54
3.4. Charakterisierung des Plasmas . . . . .	62

3.4.1. Plasmatemperaturen . . . . .	62
3.4.2. Elementanalyse und Nachweisgrenzenbestimmung . . . . .	65
3.5. Analyse einer realen Probe . . . . .	72
3.5.1. Die Probe . . . . .	72
3.5.2. Der Aufschluss . . . . .	73
3.5.3. Bestimmung des Elementgehaltes der Probe . . . . .	75
<b>4. Zusammenfassung</b>	<b>76</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>78</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>83</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>85</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>87</b>
A.1. Temperaturkonzept . . . . .	87
A.1.1. Anregungstemperatur . . . . .	89
A.1.2. Gastemperatur . . . . .	91
A.1.3. Daten zur Temperaturbestimmung . . . . .	92
A.2. Elementbestimmung . . . . .	96
A.3. Technische Daten . . . . .	98
A.4. Verwendete Chemikalien . . . . .	100
<b>Index</b>	<b>101</b>

# 1. Einleitung

Von den Anfängen der Chemie bis heute ist es immer von Interesse gewesen nach der Qualität und Quantität (später auch Struktur) der betrachteten Substanzen zu fragen. Dies bedeutet, dass die Analytik und die moderne Chemie gleich alt sind. Zur Zeit gewinnen analytische Fragestellungen immer größere Bedeutung. Stichworte wie Grenzwerte und Qualitätssicherung tauchen in der öffentlichen Diskussion auf und beschäftigen den Gesetzgeber ebenso wie die Verantwortlichen in der Industrie sowie die interessierte Öffentlichkeit. Das analytische Problem steht somit zwischen den sozialen und ökonomischen Anforderungen der Gesellschaft einerseits und der technischen Realisierbarkeit unter betriebswirtschaftlichen Gesichtspunkten andererseits [1].

Das oberste Ziel der Analytik ist es, ein Maximum an richtiger Information so schnell und so preisgünstig wie möglich zu erhalten und die Unsicherheit in der qualitativen und quantitativen Analyse sowie der Strukturaufklärung zu minimieren. Das Vehikel oder Instrument, um an sie zu gelangen, sind chemische Reaktionen, physikalische Eigenschaften und Gesetze. Mit ihnen erfolgt die Analyse des betrachteten Systems.

Die Spektroskopie ist ein solches Instrument. Hinter diesem Begriff verbirgt sich allerdings eine Vielzahl verschiedener Techniken und Prinzipien. Darunter ist die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie zu verstehen. Diese kann auf vielerlei Arten provoziert und ausgewertet werden. Der Aggregatzustand, in dem die zu untersuchende Substanz dem System angeboten wird (fest, flüssig oder gasförmig) kann ebenso variieren wie die Art und Weise, in der eine Wechselwirkung stattfindet. Als Hauptmerkmal wird meist nach dem zugrunde liegenden Prinzip, welches zu einem Signal führt, unterschieden (z.B. Fluoreszenz, Emission, Absorption). Weiterhin gilt es, grundsätzlich zwischen Molekül- und Atomspektroskopie zu unterscheiden.

### **1.1. Atomemissionsspektroskopie (AES)**

#### **1.1.1. Geschichtliche Entwicklung**

Atomemissionsspektroskopie (AES) und optische Emissionsspektroskopie (OES) werden in der Literatur oft synonym verwendet. Hierbei handelt es sich um die quantitative Messung der (optischen) Emission angeregter Atome zur Bestimmung einer Analytkonzentration.

Zur Untersuchung einer Probe werden Spektren herangezogen. Ein Spektrum ist eine grafische Auftragung, welche den Zusammenhang zwischen emittierter Intensität der elektromagnetischen Strahlung - in relativen Einheiten - und der dazugehörigen Wellenlänge (üblicherweise in nm angegeben) darstellt. Bei einer Simultanbestimmung liefert es die Information aller enthaltenen Elemente nebeneinander und zeitgleich. Dies ist besonders vorteilhaft, wenn eine Reihe von Elementen gleich-



## 1. Einleitung

---

zeitig untersucht werden soll (Multielementanalyse). Andererseits kommt es so zur Überlagerung von Informationen. Um ein Spektrum beobachten zu können, müssen die Atome der Probe zur Emission von Strahlung angeregt werden. Hierzu gibt es mehrere Möglichkeiten [2]. Flammen sind die älteste Anregungseinheit. Bogen und Funken wurden in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts entwickelt, die zweite Hälfte gehörte den Plasmen und den vielfältigen Möglichkeiten sie zu erzeugen. Die chronologische Entwicklung der Atomemissionsspektroskopie ist unmittelbar mit der in der Atomabsorptionsspektroskopie verbunden. Ein zeitlicher Abriss der Entwicklung sieht wie folgt aus:

Tabelle 1.1.: Entwicklung der Atomemissionsspektroskopie

<b>1935</b>	Der erste kommerzielle Flammenemissionsspektrograph ist erhältlich
<b>1940</b>	Bogen- und Funkenemissionsspektrographie werden verfeinert
<b>1950</b>	Flammenemissionsspektrometrie bietet einen einfachen und preisgünstigen Weg um einige Metalle nachzuweisen
<b>1955</b>	Die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) wird eingeführt
<b>1960</b>	Die AAS ist etabliert
<b>1970</b>	Die Graphitrohr-Technik als Atomisierungseinheit in der AAS (GF-AAS) führt zu einem Durchbruch aufgrund von deutlich geringeren Probenmengen und sehr niedrigen Nachweisgrenzen
<b>1970-80</b>	Das Induktiv-gekoppelte-Plasma (ICP) gewinnt als Anregungsquelle an Bedeutung. Dem System gelingt der Durchbruch aufgrund der Fähigkeit zur echten Multielementanalyse (bei gleichzeitig hoher Präzision, kurzen Analysezeiten und einem großen dynamischen Bereich)

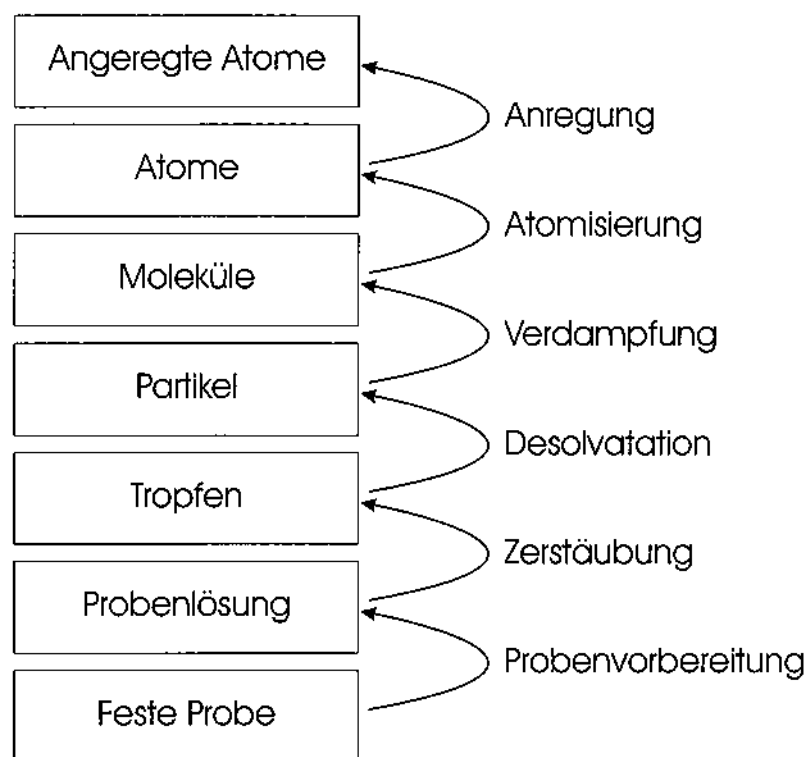
Vor diesem Hintergrund ist es erwähnenswert, dass die Methoden der 40er und 50er Jahre, wie Bogen- und Funkenemissionsspektroskopie, nicht vergessen wurden. Sie besetzen Nischen (z.B. in der metallherstellenden und -verarbeitenden Industrie) und konkurrieren heute erfolgreich mit den modernen Methoden.

Solchen Systemen, die sich der Plasmen mit ihren hervorragenden Eigenschaften bedienen, gehört die Zukunft. Aus diesem Grund steht das Plasma, speziell das mikrowelleninduzierte Plasma, im Vordergrund dieser Arbeit.

### 1.1.2. Methodenentwicklung

Bei der Entwicklung eines Systems werden vom Betreiber gewisse Grundanforderungen an das fertige System gestellt. Diese sind meist betriebswirtschaftlicher (Kosten), fachlicher (Elemente X und Y müssen neben großen Konzentrationen an Element Z bestimmbar sein) und technischer Art (Automatisierbarkeit, Transportfähigkeit). Sie müssen vorab formuliert und mit Prioritäten versehen werden.

Das Schema in Abb. 1.1 verdeutlicht die notwendigen Schritte, mit den jeweiligen Stufen auf dem Weg der festen Probe zum angeregten Atom, speziell für die Elementanalytik. Ein System zu konstruieren, welches allen Ansprüchen genügt, ist sehr schwierig - also gilt es, sich auf die wichtigsten Punkte zu konzentrieren. Besonders im Hinblick auf ein Atomemissionsspektroskopie-System ist es wünschenswert, dass möglichst alle Elemente des Periodensystems und diese auch gleichzeitig (im Sinne einer echten Multielementanalyse) bestimmbar sein sollten. Eine ausreichende Anregungsenergie muss vom System zur Verfügung gestellt werden, zusätzlich sollte diese Energie auch kontrollierbar bleiben. Daneben sind reproduzierbare Verhält-



**Abb. 1.1:** Zwischenschritte auf dem Weg von einer festen Probe zum angeregten Atom

nisse bei der Atomisierung und Anregung sehr wichtig. Das System darf sich dem Analyten gegenüber nur inert verhalten, mit diesem keine chemischen Reaktionen eingehen und somit keine unerwünschten Signale hinzufügen. Ein hoher oder störender Untergrund ist ebenso unerwünscht wie beispielsweise Linien oder Banden, die nicht von den Analytatomen, sondern von Molekülen oder Ionen stammen. Die Toleranz des Systems gegenüber dem Aggregatzustand des Analyten und den Applikationsbedingungen sollte jede Form der Probe zulassen. Reproduzierbare und richtige Ergebnisse sind ebenso erwünscht wie günstige Bedingungen in Anschaffung und Unterhalt. Die Einarbeitungszeit in ein System spielt bei der Kostenanalyse ebenfalls eine wichtige Rolle.

## 1. Einleitung

---

Zusammenfassend sind folgende Punkte als bedeutend bei der Entwicklung von Methoden in der Atomspektroskopie zu nennen:

- Anzahl bestimmbarer Elemente
- Fähigkeit zur echten Multielementanalyse
- Reproduzierbare Verhältnisse der Atomisierung und Anregung
- Inertes Verhalten des Systems gegenüber dem Analyten
- Niedrige Kosten in Anschaffung und Betrieb
- Niedrige Nachweisgrenzen
- Gute Präzision
- Geringe Matrix-Einflüsse
- Gute Atomisierungsmöglichkeiten
- Etablierung innerhalb eines Anwendungsgebietes

### 1.2. Plasma

Im physikalischen Bereich wurde der Ausdruck Plasma erstmals von *Langmuir* 1930 benutzt [2]. Aus dem Griechischen ( $\pi\lambda\alpha\sigma\mu\alpha$ , Gebildetes, Geformtes) abgeleitete Bezeichnung für überhitzte Gase, deren Eigenschaften durch die Aufspaltung der Atome und Moleküle in Ionen und Elektronen bestimmt sind. In diesem Zusammenhang wird auch von dem vierten Aggregatzustand gesprochen.

## 1. Einleitung

---

Wird Materie höheren Temperaturen ausgesetzt, ändert sich ihre Erscheinungsform und damit ihre Eigenschaften:

- Im Festkörper bilden die Atome eine Gitterstruktur, der Einfluss erhöhter Temperatur wird in Gitterschwingung umgesetzt.
- In einer Flüssigkeit sind Atome (als Bestandteil von Molekülen) frei beweglich.
- In einem Gas bewegen sich Atome (separat oder als Bestandteil von Molekülen) völlig frei.
- In einem Plasma zerfallen neutrale Atome zum Teil oder vollständig in Ionen und Elektronen, womit der Plasmazustand erreicht ist.

Ein Plasma liegt z.B. im Inneren der Sonne oder in anderen heißen Sternen, kurzfristig in explodierenden Kernwaffen, aber auch in simplen Gasentladungen wie der Neonröhre vor. Charakterisiert werden Plasmen u.a. durch die Temperatur. Das Temperaturkonzept, welches in der Plasmadiagnostik eingesetzt wird (siehe Anhang A.1, Seite 87), berücksichtigt die Temperaturen der beteiligten Spezies wie Elektronen und Ionen. Daraus folgt auch eine allgemeine Einteilung in Hoch- oder Niedertemperaturplasmen (Beispiele für Niedertemperaturplasmen sind Gasentladungen oder das Nordlicht, während die Sonne ein Beispiel für ein Hochtemperaturplasma ist). Im übrigen liegen 99% der Materie im Weltall als Plasma vor. Der Zustand eines Plasmas ist erreicht, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind [3]:

- wenn in einer Flüssigkeit oder in einem Gas die Anzahl der freien Ladungsträger so groß ist, dass sie die physikalischen Eigenschaften des Mediums wesentlich beeinflussen

## 1. Einleitung

---

- wenn es zu elektromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den geladenen Teilchen kommt
- wenn die Anzahl der positiven und negativen Ladungsträger pro Volumeneinheit gleich groß ist; wobei die Gesamtmenge beliebig ist

Ein Plasma kann elektromagnetische Strahlung unterschiedlicher Frequenz aussenden. Dies kommt zustande durch die hohe Teilchenenergie des Plasmas und die Verteilung unter zahlreichen diskreten Energieniveaus zwischen dem Grund- und Ionisationszustand. Plasmen können auch in optisch dichte und dünne eingeteilt werden [4]. Bei optisch dichten wird lediglich die oberflächennahe Strahlung detektiert. Als bekanntes Beispiel ist die Sonne zu nennen (das Plasma ist in der Lage, Photonen zu reabsorbieren, so kann sich ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen). Bei optisch dünnen wird hingegen die Strahlung des gesamten Plasmas detektiert.

### 1.2.1. Elementarprozesse in Plasmen

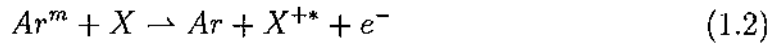
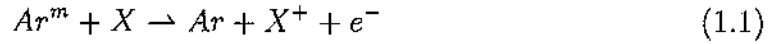
Die in einem Gas existierenden Spezies können aufgrund verschiedener Reaktionen unterschiedlichste Zustände annehmen. Wird das Geschehen aus der Perspektive eines Atoms betrachtet, so kann es mit Elektronen wie auch anderen Atomen zusammenstoßen. Eine Interaktion mit anderen Molekülen oder Ionen ist ebenfalls wahrscheinlich. Dabei kann es zu vielerlei Reaktionen kommen: Anregung und Löschung, Ionisation oder sogar Mehrfachionisation sowie Rekombination. Daneben ist der Zerfall und die Bildung von verschiedenen Molekülen möglich. Hinzu kommt, dass die Bildung von metastabilen Spezies einen Einfluß auf das Geschehen hat. Hierbei handelt es sich um Zustände, deren mittlere Lebensdauer im Vergleich

## 1. Einleitung

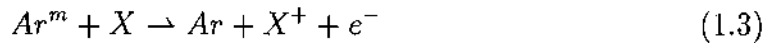
---

zur Lebensdauer anderer Teilchen verhältnismäßig groß ist. Daraus resultierende Vorgänge wie Emission und Absorption von Licht sind die Begleiterscheinungen dieser Reaktionen und bilden die Grundlage für die analytische Nutzung.

In der Literatur werden verschiedene Anregungsmechanismen im Plasma diskutiert. Exemplarisch sei der von *Mermet* (siehe *Montaser* [5] und die hier zitierte Literatur) stammende Vorschlag genannt, in dem metastabile Argon-Teilchen ( $Ar^m$ ) eine elementare Rolle spielen. Dieser Mechanismus, unter Beteiligung der Penning-Ionisation, wird in der Literatur als der wahrscheinlichste diskutiert<sup>1</sup>:



Unter der Annahme, dass Argon im Überschuss vorliegt, können die Rückreaktionen vernachlässigt werden. Die Anregungsenergie des metastabilen Argons (11,55 und 11,76 eV) erlaubt allerdings nicht die Entstehung von Teilchen, deren Summe der Ionisations- und Anregungsenergie die des metastabilen Argons überschreitet. In diesem Fall muss ein Mechanismus mit zwei Schritten angenommen werden:



---

<sup>1</sup> Bei  $X$  handelt es sich um einen potentiellen Stoßpartner, i. Allg. ein Atom im Grundzustand;  
\* weist auf einen angeregten Zustand hin;  $e^-$  entspricht einem Elektron.

## 1. Einleitung

---

Die Entstehung angeregter Atome ist nach zwei weiteren Gleichungen denkbar. Einerseits auf direktem Weg durch Zusammenstoß eines metastabilen Argonatoms mit einem Atom und durch eine Dreikörper-Reaktion des relevanten Atomions mit zwei Elektronen.



Alle diese Reaktionen geschehen in der gesamten Teilchenpopulation gleichzeitig und ihre Summe prägt somit das Erscheinungsbild des Plasmas z.B. hinsichtlich der Temperatur als auch der Teilchendichte.

### 1.3. Anregungsquellen

Die Aufgabe einer Anregungsquelle ist es, alle Elemente des Analyten quantitativ in den atomaren Zustand zu überführen und gleichzeitig für ihre vollständige Anregung zu sorgen. Die dazu notwendige Anregungsenergie muss kontrollierbar und zur Anregung aller Elemente geeignet sein. Die Atomisierungs- und Anregungsbedingungen müssen reproduzierbar sein und eine simultane Multielementanalyse erlauben. Die dabei erzielten Resultate sollten richtig und genau sein. Ein inertes chemisches Umfeld unterbindet Nebenreaktionen und fügt kein Untergrundsignal hinzu. Die Anregungsquelle sollte den Analyten unabhängig vom Aggregatzustand akzeptieren und eine gewisse Toleranz gegenüber den Lösemitteln aufweisen. Ebenso wünschenswert ist ein kostengünstiges System mit Blick auf Anschaffung und Unterhalt.



## 1. Einleitung

---

Die ersten Anregungsquellen waren Flammen. Heute sind sie allerdings nur noch selten in Gebrauch. Die Entwicklung zu Beginn des 20. Jahrhunderts führte zu Bogen und Funken als Anregungsquellen. Diese haben auch heute noch Bestand und erfüllen bei der Lösung von Spezialproblemen ihre Aufgabe durchweg gut. Ihre Entwicklung wurde während des zweiten Weltkrieges forciert, hier ist besonders das *Manhattan-Projekt* hervorzuheben. Durch die rasante Entwicklung und die Kombination mit Sekundärelektronenvervielfachern als Detektoren, welche die Photoplatte ablösten, standen Ende der vierziger Jahre die ersten kommerziellen Geräte bereit. Die Emissionsspektroskopie erlebte einen weiteren Schub durch die Entwicklung der Plasmen.

In den siebziger Jahren kam das Induktiv-gekoppelte-Plasma auf den Markt und eroberte die Labore der Welt. Die Mikrowellenplasmen dagegen konnten sich nie richtig durchsetzen, sondern galten als Exoten. Nur Spezialanwendungen (z.B. Detektoren für die Gaschromatographie) boten einen Entwicklungsraum. In den letzten Jahren nahm das Interesse an alternativen Plasma-Quellen jedoch zu. Verglichen mit älteren Quellen erzeugen Plasmen deutlich höhere Gastemperaturen bei geringerer Reaktivität der Umgebung. Plasmen werden entweder mit Gleichstrom oder mit Hilfe von elektromagnetischen Hochfrequenzfeldern<sup>2</sup> erzeugt. Sie werden nach der Art der Erzeugung unterteilt. Es existieren zwei grobe Kategorien:

- Elektrisch erzeugte Plasmen
- Hochfrequenzplasmen

---

<sup>2</sup> Radiofrequenz: 10 kHz bis 100 GHz oder mit Hilfe von Mikrowellen: 1 bis 100 GHz

Das Gleichstromplasma (DCP) gehört ebenso wie Bogen und Funken zur ersten, während das Induktiv-gekoppelte-Plasma (ICP) und das Mikrowellenplasma (MWP) zur zweiten Kategorie gehören.

### 1.3.1. Bogen

Es existieren verschiedene Typen von Bogen-Entladungen, welche als Anregungsquelle dienen. Neben Gleichstrom- und Wechselstrombogen gibt es z. B. solche mit kontrollierter Atmosphäre. Der geläufigste Typ ist der Gleichstrombogen. Aus diesem Grund beschränkt sich die kurze Beschreibung in dieser Arbeit auf diesen Typ.

Bogen sind elektrische Entladungen zwischen mindestens zwei Elektroden. Eine der Elektroden enthält die Probe in fester Form. Dabei kann es sich direkt um die Probe selbst<sup>3</sup>, eine Mischung oder z.B. um den festen Rückstand einer Lösung handeln. Dabei ist nicht festgelegt, ob sich die Probe an der Anode (in den USA üblich) oder an der Kathode (in Europa üblich) befindet. Bei einer kontinuierlichen Entladung zwischen 1 und 30 A an Graphit- oder Metallelektroden erfolgt der Probenabbrand. Das dabei emittierte Licht kann spektroskopisch untersucht werden. Unter der Annahme eines lokalen thermischen Gleichgewichtes lassen sich mit dem Bogen Temperaturen von 3000 bis 8000 K erreichen.

Bereits der große Temperaturbereich deutet an, dass es beim Bogen zu Nachteilen aufgrund der Probenzusammensetzung kommen kann. So ist im Allgemeinen diese Methode recht nachweisstark bei geringer Präzision und Wiederholbarkeit. Ursache hierfür ist neben der unterschiedlichen Verdampfungsneigung der einzelnen

---

<sup>3</sup> metallische Proben können selbst als Elektrode dienen

## 1. Einleitung

---

Elemente die unberechenbare Bewegung des Bogens während des Abbrandes auf den Elektrodenoberflächen. Während des Abbrandes einer Probe, die wenige Minuten dauern kann, verdampfen leichtflüchtige Elemente wie Cadmium bereits in den ersten Sekunden. Schwerflüchtige Elemente wie Wolfram sind u.U. erst nach Minuten detektierbar. Dies erfordert recht genaue Vorkenntnisse über die Probe. Die Anwesenheit leicht ionisierbarer Elemente in der Probe, wie z.B. Alkalimetalle, hat enorme Auswirkungen auf die Temperatur. So steigt mit ihrer Anwesenheit die Elektronendichte zwischen den Elektroden mit der Folge, dass der Widerstand zwischen den Elektroden sinkt und mit ihm die Temperatur. Dies führt zu ausgeprägten Matrix-Effekten und erschwert die Analyse erheblich. Die Bogentemperatur variiert in axialer Richtung beträchtlich. Im Entladungskanal erreicht sie ein Maximum, um zur Peripherie abzufallen. In diesem Bereich kann es zu signifikanten Konzentrationssteigerungen von nicht angeregten Atomen kommen, was zu Selbstabsorptionsproblemen führen kann. Zusätzlich tragen die heißen Elektrodenenden und glühenden Partikel zu störenden Kontinuum-Emissionen bei, welche das Signal-Untergrund-Verhältnis negativ beeinflussen.

Die schwer kontrollierbaren Anregungsbedingungen während des Abbrandes führen dazu, dass Bogenentladungen als Anregungsquellen nicht mehr so attraktiv erscheinen. Allerdings finden sie z.B. als Probenverdampfungssysteme für Plasma-Anregungsquellen ihre Verwendung.

### 1.3.2. Hochspannungsfunken

Im Gegensatz zum Gleichstrombogen handelt es sich bei der Hochspannungsfunkenentladung um einen periodischen Vorgang. Eine Reihe von Einzelfunken wird mit

## 1. Einleitung

---

hoher Frequenz geschaltet. Ein einzelner Funke hat dabei lediglich eine Lebensdauer von wenigen Mikrosekunden<sup>4</sup>. Aus Leitfähigkeitsgründen wurde das System in der Vergangenheit besonders in der eisenverarbeitenden Industrie lange Zeit als Anregungsquelle eingesetzt.

Aus dem periodischen Charakter der Funkenentladung resultieren sowohl Vor- als auch Nachteile. Mit der Funkenanzahl steigt die Reproduzierbarkeit der Analyse. Dies geschieht durch die mehrfache Anregung des Hochspannungsfunken an der Oberfläche der Probe wo jeweils neue Probenstellen abgetragen werden und so als Durchschnitt über viele Versuche ein Höchstmaß an Wiederholbarkeit gewährleisten. Andererseits wird die Oberfläche des Probenmaterials mit zunehmender Funkenanzahl verändert. Dies führt zu Veränderungen der Spektren mit zunehmender Untersuchungszeit. Dieser Effekt macht eine Vorbehandlung der Probe nötig bis reproduzierbare Bedingungen erreicht werden. Dieses Vorabfunken kann ein bis zwei Minuten in Anspruch nehmen.

Die komplexen und noch nicht vollständig verstandenen Mechanismen der Anregung führen gleichzeitig zu ausgeprägten Matrixeffekten, die eine Analyse erschweren. Die daraus resultierenden Folgeschwierigkeiten lassen die Nutzung dieses Systems nur in Kombination mit komplexeren Auswertesystemen zu. Die Nutzung zeitauflösender Methoden liefert zwar die gewünschten Informationen, der größere Aufwand hat jedoch eine intensive kommerzielle Nutzung bisher verhindert.

Nach Möglichkeit wird die Probe als Elektrode geformt. Leitende Proben werden geebnet und dienen kegelförmigen Grafit-Elektroden als Gegenelektrode. Diese

---

<sup>4</sup> Zwischen den Entladungen liegen ca. 100  $\mu$ s bis 10 ms

Anordnung, als Fläche mit Gegenelektrode, ermöglicht heute auch die direkte Untersuchung von pulverförmigen Proben, Lösungen bzw. Lösungsrückständen.

Im Vergleich zum Gleichstrombogen erreicht der Hochspannungsfunken höhere Nachweisgrenzen. Obwohl es sich um eine hochenergetische Anregungsquelle<sup>5</sup> mit punktuell hohen Energiedichten handelt, ist das Ausmaß der Ionisation deutlich höher. Dies führt vermehrt zu mehrfach geladenen Ionen, welche sehr intensive Linien hervorrufen. Die Folge sind komplexe Spektren mit einer niedrigeren Intensität als im Gleichstrombogen. Gleichzeitig ist die Masse der abgetragenen Probe recht gering (weniger als 1 µg). Dies wirkt sich ebenfalls negativ auf die Nachweisgrenzen aus.

Ähnlich wie bei dem Gleichstrombogen werden Hochspannungsfunken erfolgreich in Kombination mit anderen Systemen eingesetzt. In der Gaschromatographie ist der Hochspannungsfunken ein geeigneter Detektor. Nichtmetalle wie C, B, N und O können so nachgewiesen werden. Als Probenezufuhrsystem ist der Hochspannungsfunken erfolgreich mit dem Induktiv-gekoppelten-Plasma kombinierbar. Feste Proben werden so verdampft und mit dem Hilfgasstrom in das Plasma eingeleitet.

### 1.3.3. Gleichstromplasma

Das Gleichstromplasma, auch *Direct-current-Plasma* (DCP)<sup>6</sup> genannt, ist eine Anregungsquelle, welche kommerziell angeboten wird. Das Plasma wird durch eine Gleichstromentladung, zwischen zwei oder mehr Elektroden, erzeugt. Während die

---

<sup>5</sup> Aufgrund der großen örtlichen und zeitlichen Inhomogenitäten im Hochspannungsfunken ist die Temperaturangabe schwierig. Bei maximalem Stromdurchgang werden ca. 40000 K erreicht.

<sup>6</sup> auch *plasma jet* genannt

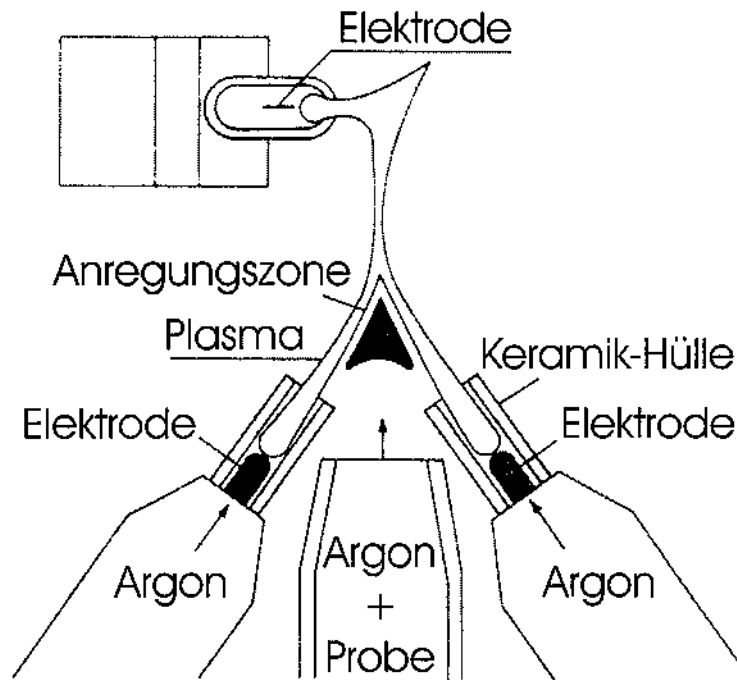


Abb. 1.2: Drei Elektroden DCP, entnommen [5]

ersten Systeme noch mit ringförmigen Kohlenstoffelektroden arbeiteten, was zu Problemen mit dem Untergrund des Signals führte, wurde in den siebziger Jahren eine andere Geometrie eingeführt. Hierbei wird die Anode zur Kathode in einem Winkel von  $30^\circ$  angeordnet. Das Plasma hat die Form eines umgedrehten V, zwischen dessen beiden Elektroden das Aerosol hinzugefügt wird. Oberhalb der Spitze kann die Emission beobachtet werden.

Bei der Drei-Elektroden-Anordnung (s. Abb. 1.2) handelt es sich um eine Weiterentwicklung. Zwei unabhängige Plasmastrahlen bilden zusammen mit der Kathode ein umgekehrtes Y. Im Zentrum befindet sich die Beobachtungszone. In diesem System arbeitet Argon als Plasmagas und dient gleichzeitig zum Analyttransport.

## 1. Einleitung

---

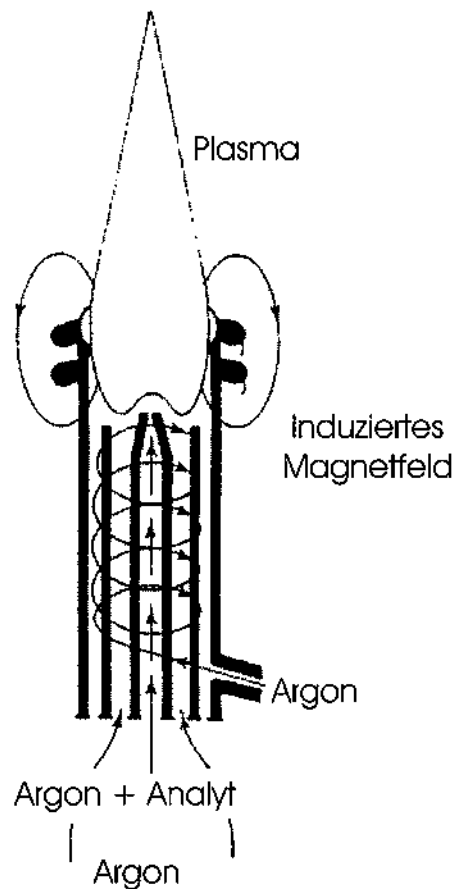
Der Verbrauch ist recht hoch und liegt bei ca. 10 l/min. Die kurze Aufenthaltsdauer des Analyten im Plasma ist wohl dafür verantwortlich, dass keine vollständige Analytfreisetzung erzielt wird. Mit 6000 K liegt die Anregungstemperatur in einem Bereich der eine befriedigende Anregung gewährleistet [6]. Der recht kleine Bereich des optimalen Linie-Untergrund-Verhältnisses ist der eigentliche Nachteil der Methode. Um hier akzeptable Ergebnisse zu erreichen, muss zu Hilfsmitteln gegriffen werden. Ähnlich dem ICP (siehe unten) ist das DCP in Anschaffung und Unterhalt nicht preisgünstig und erfordert (vom Personal) eine beträchtliche Einarbeitungszeit.

Die Vorteile des Systems liegen in der hohen Stabilität und geringen Leistungsaufnahme (weniger als 1 kW). Hinzu kommt die hohe Toleranz gegenüber dem verwendeten Lösemittel. Sowohl wässrige als auch organische Lösemittel werden akzeptiert und hohe Frachten an ungelösten Bestandteilen problemlos verarbeitet.

### 1.3.4. Induktiv-gekoppeltes-Plasma

Erste Arbeiten über das Induktiv-gekoppelte-Plasma (ICP) als analytische Emissionsquelle wurden um 1960 veröffentlicht. Die späte Einführung eines kommerziellen Gerätes (1975) beruht auf der starken Konkurrenz der zur damaligen Zeit bereits etablierten Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie (F-AAS). Seither stieg die Bedeutung der ICP-Technik jedoch rasant. Sie gehört heute zum allgemeinen Standard der Analytiklabors weltweit.

Das Zentrum eines ICP-Gerätes bildet das Entladungsrohr (*Torch*). Es handelt sich um mehrere ineinander liegende Quarzglasrohre unterschiedlichen Durchmessers (15 bis 30 mm) und unterschiedlicher Form (siehe Abb. 1.3). Das äußere Rohr



**Abb. 1.3:** Induktiv-gekoppeltes-Plasma, entnommen [6]

ist von mehreren Windungen einer Induktionsspule umgeben. Diese ist mit einem Hochfrequenzgenerator verbunden. Im Allgemeinen arbeitet der Generator im Bereich von 5 bis 50 MHz<sup>7</sup> mit einer Ausgangsleistung zwischen 1 und 5 kW. Ein Inertgas (i. Allg. Argon) durchströmt das Entladungsrohr. Es dient als Plasmagas, transportiert den Analyten und kühlt das Entladungsrohr.

---

<sup>7</sup> ICP-Geräte mit 27 MHz sind Standard.



## 1. Einleitung

---

Enthält das Plasmagas eine ausreichende Menge Elektronen, wird es elektrisch leitend. Ein Teslafunken generiert die nötigen Startelektronen und entzündet, bei angelegtem Magnetfeld, das Plasma. Der hochfrequente Wechsel der Ströme in der Induktionsspule sorgt für den Aufbau von Magnetfeldern parallel zum Entladungsröhr. Zusätzlich kommt es zur Ausbildung von Wirbelströmen. Die Ionen/Elektronen des Teslafunkens werden beschleunigt. Ändern die Felder ihre Richtung kommt es zwischen den beteiligten Teilchen zu Kollisionen. Ist deren Energie hinreichend hoch, formt sich das Plasma und bleibt bestehen, solange die Induktionsspule mit Energie gespeist wird.

Abb. 1.3 ist zu entnehmen, dass das System von drei Argon-Strömen durchflossen wird. Im zentralen Röhr wird der Analyt hinzugefügt. Der äußere Strom wird tangential eingeführt und dient hauptsächlich der Kühlung. Das toroidal geformte Plasma bildet sich oberhalb der Induktionsspule und ist sowohl axial als auch lateral zu beobachten. Die Gestalt des Plasmas erleichtert den Durchgang des Analyten und verbessert die Anregungsbedingungen im Vergleich zu anderen Systemen so nachdrücklich, dass es der eigentliche Grund für den Siegeszug des Systems ist.

Die hohen Gastemperaturen von 7000 bis 8000 K und die lange Verweildauer des Analyten im Plasma (2 bis 3 ms) zählen zu den größten Vorteilen des Systems. Die hohe Elektronendichte ( $10^{14}$  bis  $10^{16}$  /cm<sup>3</sup>) und relativ geringe zwischenatomare sowie Matrix-Effekte wirken sich ebenfalls positiv aus. Hinzu kommt, dass die Selbstabsorption im optisch dünnen Plasma nur eine geringe Rolle spielt. Die Verwendung von inerten Gasen<sup>8</sup> und die Abwesenheit von Elektroden<sup>9</sup> sind ebenfalls positiv zu

---

<sup>8</sup> Eine Explosionsgefahr ist nicht gegeben.

<sup>9</sup> Eine Plasmakontamination durch Fremdmaterial ist ausgeschlossen.

bewerten. Als Nachteile der Methode sind der hohe Anschaffungspreis und die hohen Unterhaltskosten<sup>10</sup> zu nennen. Die Bedienung eines ICP-Systems erfordert Routine, stellt an die Mitarbeiter hohe Ansprüche und erhöht so den Personalaufwand [5, 6].

### 1.3.5. Mikrowellenplasma

Die Anfänge der Mikrowellentechnologie reichen bis zum Zweiten Weltkrieg zurück. Die damals mit dem Radar aufkommende Technik lieferte die nötigen technischen Voraussetzungen, die zur Nutzung der Mikrowellen in der analytischen Chemie nötig sind. Dies liegt an der Verfügbarkeit des Hauptbauteils - des Magnetrons - das zur Erzeugung der Mikrowellenstrahlung benötigt wird.

Das Magnetron ist eine Magnetfeldröhre. In ihrem Zentrum befindet sich eine Heizkathode, welche von einer Anode mit Hohlräumen, die als Resonatoren dienen, umgeben ist. Ein starkes stationäres Magnetfeld fließt senkrecht zur Papierebene. Elektronen werden von der Kathode emittiert und auf gekrümmten Bahnen in Richtung Anode beschleunigt, um zur Kathode zurückzukehren. Beim Aufprall werden zusätzliche Elektronen freigesetzt. Sie tragen so zum weiteren Temperaturanstieg der Kathode bei oder werden verzögert und übertragen so einen Teil ihrer Energie auf das Feld. Die entstandenen Mikrowellen werden aus dem Magnetron geführt und mit Hilfe von Hohl- oder Coaxialleitern zum Ziel geleitet. Die Verbreitung der Mikrowellentechnik in der Industrie hat mit der Serienfertigung des Magnetrons erheblich zur Kostenreduzierung beigetragen. Die Arbeitsfrequenz aller Mikrowellenplasmen bewegt sich hauptsächlich im Bereich von 2,45 GHz. Mittlerweile wurden diverse Systeme beschrieben, die auf unterschiedlichen Wegen Mikrowellen zum Plasma

---

<sup>10</sup> Ein relativ großer Plasmagasverbrauch von ca. 20 l/min ist zu beachten.

formen und analytisch nutzen. Mikrowellenplasmen werden grundsätzlich in kapazitiv gekoppelte Plasmen und Mikrowellen-induzierte-Plasmen unterteilt. Die drei gängigsten werden nachfolgend beschrieben. Das Hauptaugenmerk richtet sich auf die Mikrowellen-induzierten-Plasmen, da sie in dieser Arbeit als Anregungsquelle dienen.

### 1.3.5.1. Kapazitiv gekoppeltes Mikrowellenplasma

Das kapazitiv gekoppelte Mikrowellenplasma, auch *Capacitively coupled microwave plasma* (CMP) genannt, ist in den fünfziger Jahren entwickelt worden. Es wird im Bereich 500 bis 3000 W eingesetzt. Der Einsatz verschiedener Plasmagase ist möglich (Ar, He, N<sub>2</sub>). Die Mikrowellenenergie gelangt durch eine koaxiale Verbindung zur Spitze einer Tantal-Elektrode. An der Spitze der Elektrode kommt es zur Ausbildung eines Plasmas. Eine ringförmige Elektrode erleichtert der Probenlösung den Zugang zum Plasma. Auf dem selben Weg ist die Untersuchung fester Proben möglich.

Bei Eintrag größerer Mengen leicht ionisierbarer Elemente kann es zu Veränderungen im Plasma kommen. Die Folge sind variierende Intensitätsverhältnisse, die eine analytische Auswertung erschweren. Der Hauptnachteil des CMP ist die Verwendung von Elektroden und die damit verbundene Kontamination des Plasmas. Darüberhinaus muss die Elektrode in regelmäßigen Abständen erneuert werden, das bedeutet einen Mehraufwand. Die Verwendung einer röhrenförmigen Elektrode verbessert zwar den Kontakt des Analyten mit dem Plasma, der Kontaminationsnachteil bleibt jedoch bestehen. Aus diesem Grund spielt das System heute in der Analytik keine bedeutende Rolle [5].

### 1.3.5.2. Microwave-plasma-torch

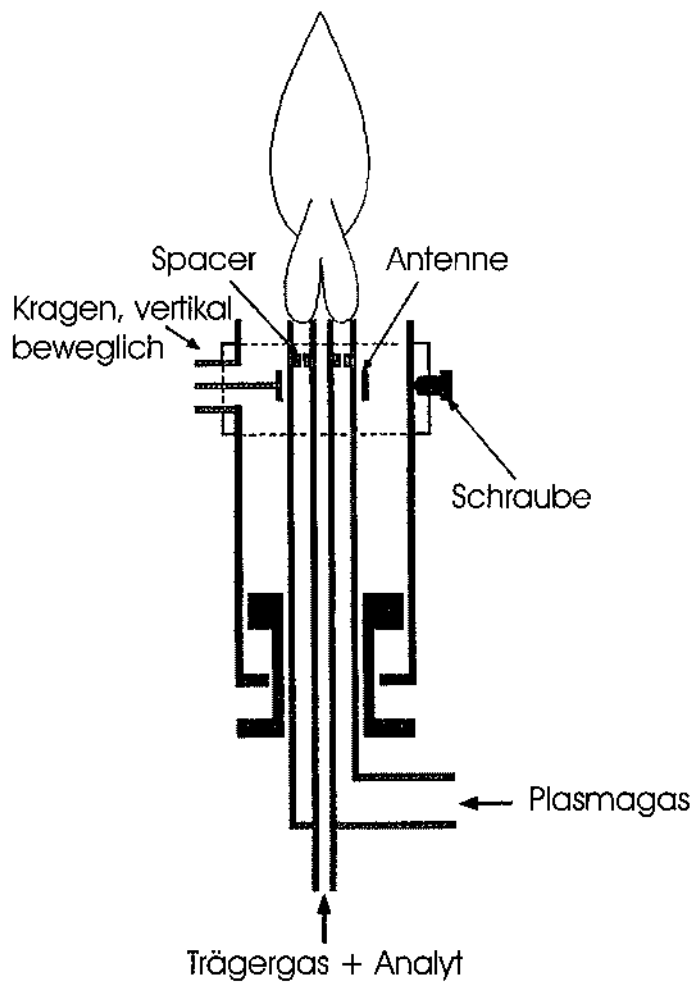


Abb. 1.4: Microwave-plasma-torch entwickelt durch Q. Jin [5]

Q. Jin [5, 7] entwickelte dieses System 1985. Es wird zu den kapazitiv gekoppelten Systemen gerechnet. Bei der Microwave-plasma-torch (MPT) handelt es sich um eine Anordnung von konzentrischen Messing- und Kupferrohren, die mit Hilfe einer ringförmigen Antenne direkt zur Plasmaerzeugung genutzt werden (siehe Abb. 1.4).

Die Einkopplung der Mikrowellenenergie geschieht durch die axiale Einstellung der Antenne im oberen Bereich der MPT. Die Feineinstellung des Plasmas wird durch die axiale Bewegung des äußeren Rohres erreicht. Nahe der Spitze, zwischen dem mittleren und inneren Rohr, wird ein toroidales Plasma geformt. Dieses ist, trotz der Verwendung von Metallen, völlig frei von Kontamination. Das toroidale Plasma ermöglicht problemlos die Zufuhr des Analyten in das Plasma. Bei einer Leistungsaufnahme von ca. 200 W und der Verwendung eines Ultraschallzerstäubers bleiben die Nachweisgrenzen jedoch über denen eines herkömmlichen ICP mit pneumatischer Analytzufuhr. Neben Argon ist der Betrieb mit verschiedenen Gasen (z.B.  $N_2$ ) möglich. Der Verbrauch liegt dabei im Bereich zwischen 1 und 2 l/min [7].

### 1.3.5.3. Mikrowellen-induziertes-Plasma

Die Bestandteile einer Mikrowellen-induzierten-Plasmaquelle (MIP) sind der Mikrowellengenerator, ein koaxialer Wellenleiter, ein Resonanzraum und ein Entladungsrrohr. Üblicherweise wird zur Aufrechterhaltung des Plasmas Argon verwendet, andere Gase wie Stickstoff und Helium kommen je nach Bedarf ebenfalls zum Einsatz. Während die ersten Gasentladungen noch unter reduziertem Druck durchgeführt wurden, stellte *Beenakker* in den siebziger Jahren [8–10] mit dem nach ihm benannten Resonanzraum Plasmen unter Normaldruck her.

Die MIP-Quellen werden üblicherweise mit geringerem Energieeinsatz betrieben als beispielsweise CMP-Quellen (maximal einige Hundert Watt), was zu geringeren Temperaturen führt (Gastemperaturen zwischen 1000 und 2500 K) und Elektronendichten von  $10^{12}$  bis  $10^{15}/\text{cm}^3$  liefert. Allen MIP-Quellen wird eine geringe Toleranz gegenüber wässrigen Aerosolen und molekularen Spezies (führt zu einer Verände-

## 1. Einleitung

---

rung der Impedanz des Plasmas) nachgesagt. Die Veränderungen sind so groß, dass erhebliche Störungen entstehen und das Plasma erlöschen kann. Die Probenaufgabe ist ebenfalls ein Problem, da in den wenigsten Fällen ein strukturiertes Plasma vorliegt, das akzeptable Anregungsbedingungen liefert. Die ersten Systeme emittierten erhebliche Mengen an Mikrowellenstrahlung. Dies ist gesundheitlich äußerst bedenklich und macht eine Abschirmung nötig.

Ähnlich dem ICP ist das MIP eine interessante Anregungsquelle. Anders als das große Vorbild ICP kommt das MIP allerdings mit weniger Leistung aus. Die Verbleibzeiten des Analyten im Plasma sind ähnlich hoch. Fremdeinflüsse, beispielsweise durch Elektroden oder Ähnliches, bleiben aus. Im Gegensatz zum ICP ist das MIP-System preisgünstig in Anschaffung und Unterhalt.

### 1.4. Plasmaanwendungen

Anwendung finden Plasmen in der jüngsten Vergangenheit in vielen wissenschaftlichen Disziplinen. Die Spanne reicht von der Restaurierung metallischer Fundstücke in der Archäologie [4] bis zum Einsatz in der Umwelttechnologie (Plasmaverfahren zur thermischen Behandlung von Sondermüll). Auch in den Materialwissenschaften finden Plasmen zunehmend Berücksichtigung. Neben der Veränderung bestehender Strukturen [3,11] mittels Plasma steht die Entwicklung von Materialien mit neuen Eigenschaften im Vordergrund. So existiert eine Reihe von plasmagestützten Dünnschichttechnologien: Plasma-CVD (*chemical vapour deposition*), Plasmaätzen, Plasmapolymerisation, Ionenimplantation und Plasmadiffusion. Als Medien werden bei diesen Verfahren neben den Edelgasen auch Stickstoff und einfache Kohlenwas-

## 1. Einleitung

---

serstoffe verwendet. Die Versuchsbedingungen unterscheiden sich im Druck ( $10^{-3}$  bis 1000 Pa), der Art der Energiezufuhr (Hochfrequenz oder Bogen) und der Temperatur des Substrates (20 bis 800°C).

Speziell in der analytischen Chemie finden Plasmen vermehrt Verwendung. Ein Indiz hierfür ist die große Anzahl gekoppelter Systeme, die den Versuch darstellen, durch eine System-Mischung optimale Werkzeuge zu erlangen. Dies macht deutlich, dass die Entwicklung zunehmend pragmatischer abläuft. Als Beispiele seien hier einige Kopplungsmöglichkeiten genannt:

- Plasma-Massenspektrometrie-Kopplung (ICP-MS) [12, 13]
- Gaschromatographie-Plasma-Kopplung (He oder N<sub>2</sub> GC-MIP) [14, 15]
- Hochspannungsfunken-MIP-Kopplung [16]
- Flüssigchromatographie-Mikrowellenplasma-Kopplung (LC-MIP) [17]
- Superkritische-Flüssigchromatographie-MIP-Kopplung (SFC-MIP) [18]

Selbstverständlich werden Mikrowellenplasmen nicht nur in der Atomemissionsspektroskopie eingesetzt. Der Einsatz mit Atomabsorptionsspektrometrie und Atomfluoreszenzspektrometrie ist ebenso möglich [19]. Dies zeigt die großen Potentiale, die in der Plasmatechnik liegen und auf ihre Nutzung warten.

## 2. Problemstellung

Das induktiv gekoppelte Plasma hat bis heute von allen analytischen Plasmen die weiteste Verbreitung als Anregungsquelle gefunden. Nachteilig sind jedoch nach wie vor neben den Anschaffungskosten die hohen Betriebskosten. Die hohe Generatorleistung und die im Radiowellenbereich liegende Betriebsfrequenz machen eine aufwendige Abschirmung vom Funknetz unumgänglich. Dies steigert die Kosten des Generators erheblich. Der hohe Gasverbrauch von bis zu 20 l/min kann zwar durch den Einsatz von Miniaturbrennern auf 6 l/min gesenkt werden [20], dennoch ist dieser Gasverbrauch im Vergleich zu den meisten anderen analytisch nutzbaren Plasmen sehr hoch. Daher wurde in der Vergangenheit die Entwicklung von Mikrowellenplasmen vorangetrieben, um eine preisgünstigere aber leistungsfähige Alternative zum ICP zu erhalten [21–23]. Im Rahmen dieser Arbeit soll ein Analysensystem zur Bestimmung von Elementen (Schwermetalle) in wässrigen Lösungen auf der Basis der MIP-AES entwickelt werden. Neben der Optimierung der einzelnen Bauteile wie Hochleistungsgenerator, Zerstäuber und Zerstäuberchamber, Entladungsröhre und optische Einheit, gehören diagnostische Untersuchungen, z.B. die Bestimmung der Anregungs- und Gastemperatur zum Aufgabenbereich. Weiterhin sind charakteristische analytische Kenngrößen zu bestimmen, um die Leistungsfähigkeit des Systems zu demonstrieren. Als Beispiel einer Applikation soll die Analyse einer Müllverbrennungsschmelze durchgeführt werden.



## 3. Ergebnisse und Diskussion

### 3.1. Beschreibung der Methode

In der Technologie der mikrowelleninduzierten Plasmen (MIP) wird die Einkopplung von Mikrowellen in eine Hohlkammer geeigneter Geometrie zur Erzeugung von Plasmen genutzt. Neben den zuerst genutzten zylindrischen Kammern (erstmalig von Beenakker beschrieben [8–10]) werden auch rechteckige Kammern genutzt. Diese haben den Vorteil einer besseren Abstimmbarkeit und Beherrschbarkeit der reflektierten, nach außen dringenden Mikrowellenstrahlung.

Zur Erzeugung eines Plasmas wird von einem Generator Energie an ein Magnetron übertragen. Dieses bildet ein elektromagnetisches Mikrowellenfeld und überträgt es mittels eines Hohlleiters direkt auf das Plasma. Im Hohlleiter (Resonator) wird eine stehende Welle ausgebildet, in deren Maximum der elektrischen und magnetischen Feldstärke ein Entladungsrohr (*Torch*) liegt. Im Entladungsrohr wird das Plasma gezündet und während des Experimentes aufrechterhalten.

Ein als Flüssigkeit vorliegender Analyt wird in einer geeigneten Vorrichtung als Aerosol mit Hilfe des Entladungsrohres in das Plasma eingeleitet. Das Lösemitel verdampft, Verbindungen werden aufgebrochen und dissoziieren. So entstandene

Atome werden angeregt. Es kommt zur Elementanregung, Licht in Form charakteristischer Strahlung wird freigesetzt. Diese kann detektiert werden und bildet die Grundlage für qualitative und quantitative Aussagen.

## 3.2. Beschreibung des Analysensystems

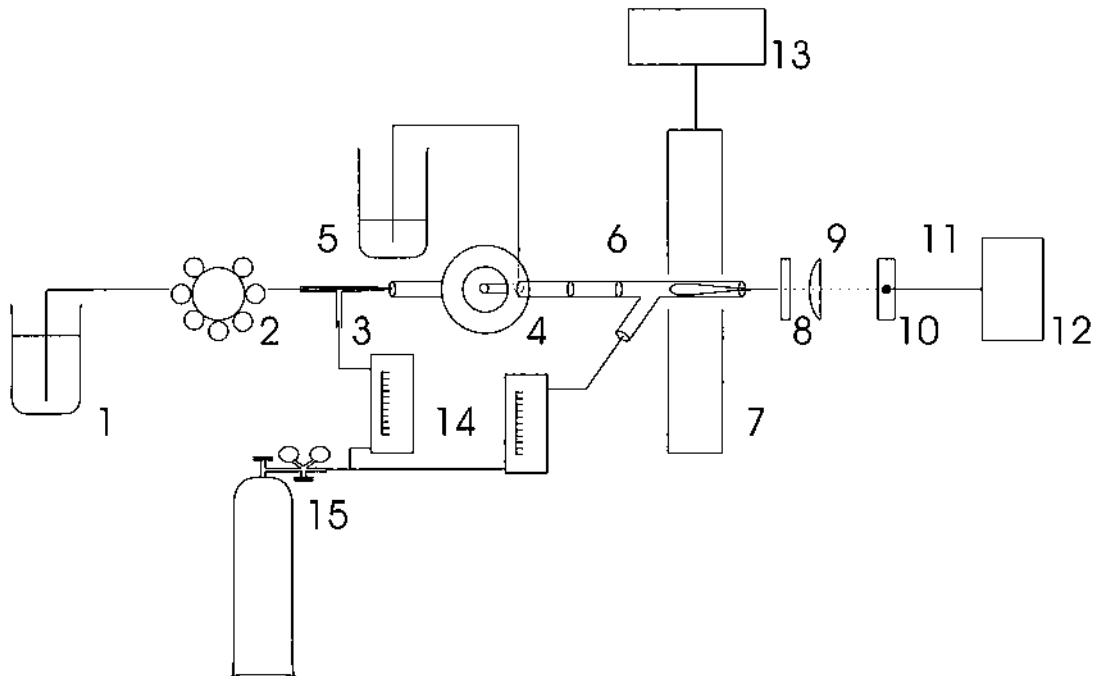
Das Analysensystem besteht aus folgenden Einheiten: der Analyt- und Gasversorgung, dem Aerosolgenerator, dem Generator, der Anregungseinheit und schließlich dem optischen System. Abb. 3.1 verdeutlicht den Aufbau. Die Komponenten stehen miteinander in Beziehung und die Einstellungen sind nicht immer frei wählbar. Dies kompliziert das System und macht Anpassungen nötig<sup>1</sup>.

Das System verfügt über zwei Gasströme. Der Transportgasstrom ist der kleinere und sorgt für den Transport des Analyten in das Entladungsrohr. Der Plasmagasstrom dagegen ist der größere und sorgt für den problemlosen Unterhalt des Plasmas. Im Entladungsrohr vereinigen sich beide Ströme. So steht der Transportgasstrom in der Torch mit dem Gasstrom im Zerstäuber und der Zerstäuber kammer unmittelbar in Beziehung. Ebenso hat das Verhältnis zwischen Transportgasstrom und Plasmagasstrom große Auswirkungen auf die Plasmaform, die Nachweisgrenze und den spektralen Untergrund.

Der in wässriger Lösung vorliegende Analyt kann nicht unmittelbar der Anregungseinheit zugeführt werden und muss daher mit Hilfe eines Zerstäubers fein verteilt werden. Allerdings ist selbst die vom Zerstäuber erzeugte Tropfenverteilung noch zu breit, als dass die Probe sofort dem Plasma zugeführt werden könnte. Eine

---

<sup>1</sup> Ein Beispiel ist die Anpassung der Wellenausbreitung im Resonanzraum (siehe Kapitel 3.3.1).



**Abb. 3.1:** Detaillierter schematischer Aufbau des Spektrometers: 1 Analyt, 2 peristaltische Pumpe, 3 Zerstäuber, 4 Zerstäuberchamber, 5 Abfall, 6 Entladungsröhre, 7 Resonanzraum, 8 Schutzfenster, 9 Linse, 10 Lichtleiterträger, 11 Lichtleiter, 12 Monochromator, 13 Generator, 14 Massendurchflussregler, 15 Plasmagas (Argon)

Separation der größeren Tropfen ist nötig und erfolgt in der Zerstäuberchamber. Dieser wichtige Teil der Anlage wurde in der vorliegenden Arbeit variiert. Drei verschiedene Zerstäuberchamkertypen in Kombination mit einem Meinhardzerstäuber kamen zum Einsatz. Neben der herkömmlichen, bizylindrischen Kammer (*Scott-Kammer*) wie sie heute in vielen ICP-Systemen verwendet wird, wurden zwei torusförmige Typen verwendet. Bei den letzteren handelt es sich um neuere Entwicklungen (*Hieftje et al* [24] und *Huang et al* [25]). Näheres hierzu siehe Kapitel 3.3.2.

Sowohl die Aerosolgeneration als auch die Anregungseinheit werden von der Gasversorgung mit dem nötigen Plasmagas (Argon) versorgt. Es handelt sich um einen handelsüblichen 50 l Druckgasbehälter mit Reduzierventil und zwei elektronisch geregelten Massendurchflussreglern. Das Aerosol gelangt nach einer Tropfenseparation in das Entladungsrohr (*Torch*). Dieses ist bereits Teil der Anregungseinheit. Hier wird der Analyt vom Lösemittel befreit, verdampft, dissoziiert, angeregt und das emittierte Licht mit Hilfe eines optischen Systems gesammelt, um es dann der Signaldetektion zuzuführen. Anschließend erfolgt mit Hilfe angeschlossener Datenverarbeitungssoftware die Dokumentation, die eine weitere Bearbeitung der Rohdaten erlaubt.

#### 3.2.1. Analytzufuhr

Zur Analytzufuhr wird eine peristaltische Pumpe eingesetzt, die mittels Tygon-schlauch den Zerstäuber mit dem flüssigen Analyten versorgt. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Pumpe sowie der Durchmesser des verwendeten Schlauches haben einen großen Einfluss auf die kontinuierliche Zufuhr des Analyten und wirken sich letztlich auf die Standardabweichung und die Intensitäten der Emissionsstrahlung aus. Dies hat unmittelbar Einfluss auf die Nachweisgrenze des Systems. Sind die zugeführten Analytmengen zu groß oder zu klein, kann mit dem verwendeten Zerstäubersystem kein Optimum an Aerosol erzeugt werden. Optimum meint hier sowohl Tröpfchenanzahl als auch Tröpfchendurchmesser. Es kommt also auf die richtige Abstimmung der Pumpenumdrehungsgeschwindigkeit und Schlauchwahl sowie der zugeführten Analytgasmenge an.

#### 3.2.2. Aerosolgeneration

Bevor der Analyt mit dem Plasma in Kontakt kommt, muss die Oberfläche des Analyten vergrößert werden. Diese Aufgabe übernehmen der Zerstäuber und die Zerstäuberchamber.

##### 3.2.2.1. Zerstäuber

Zur Aerosolgeneration wird ein konzentrischer Meinhardzerstäuber aus Glas mit angeschlossener Zerstäuberchamber verwendet. Dieser robuste und zuverlässige Zerstäubertyp ist in der Lage, auch hoch konzentrierte Lösungen sicher zu transportieren. Die Gasströme können dabei in einem recht großen Bereich problemlos variiert werden. Mit Hilfe der Gasströme kann der Volumenfluss zwischen 0,3 und 2,4 ml/min geregelt werden. Verwendet wurde der Typ A (universell), dessen zwei Kapillaren koplanar abschließen und einen Ringspalt von 20 µm bilden. Die innere Kapillare (0,2 mm im Durchmesser) ist mittels Tygonschlauch mit der peristaltischen Pumpe und somit der Analytversorgung verbunden, während in die äußere Kapillare, senkrecht zur Flussrichtung das Zerstäubergas (Ar) eingeführt wird. Der Zerstäuberausgang mündet in der Zerstäuberchamber. Einzelheiten sind Abbildung 3.2 zu entnehmen. Der Zerstäuber ist einerseits mit der Gasversorgung und andererseits über einen Tygonschlauch mit der peristaltischen Pumpe und somit der Analytversorgung verbunden.

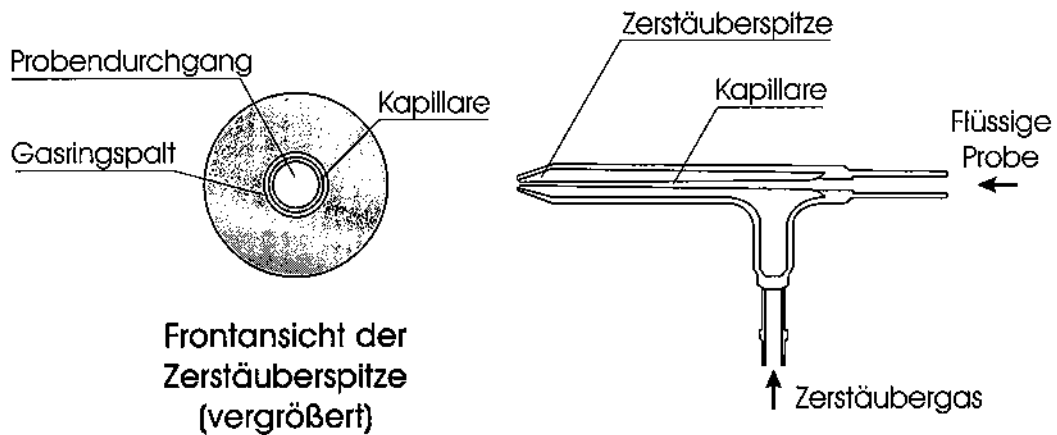


Abb. 3.2: Konzentrischer Ringspalt-Zerstäuber nach Meinhard [26]

#### 3.2.2.2. Zerstäuberammer

Bei der verwendeten Zerstäuberammer handelt es sich um eine von Huang et al. [25] entwickelte Toroidalkammer. Dem Aerosol ist es aufgrund der geometrischen Form unmöglich, auf direktem Weg von der Kammer in das Entladungsrohr zu gelangen. Dies wirkt sich positiv auf die Standardabweichung der Blindwerte aus. In der vorliegenden Arbeit wurde eine handgefertigte Kammer verwendet, da eine kommerzielle Produktion nicht existiert. Die gesamte Kammer ist aus Borsilikatglas gefertigt. Sie verfügt über zwei Ausgänge. Der erste dient der Entfernung des überschüssigen Analyten und gewährleistet einen Druckausgleich mit der Umgebung, der zweite verbindet die Zerstäuberammer mit dem Entladungsrohr (*Torch*). Ohne weitere Behandlung gelangt das Aerosol auf direktem Weg ins Plasma. Einzelheiten werden in Kapitel 3.3.2 erläutert.

#### 3.2.3. Anregungseinheit

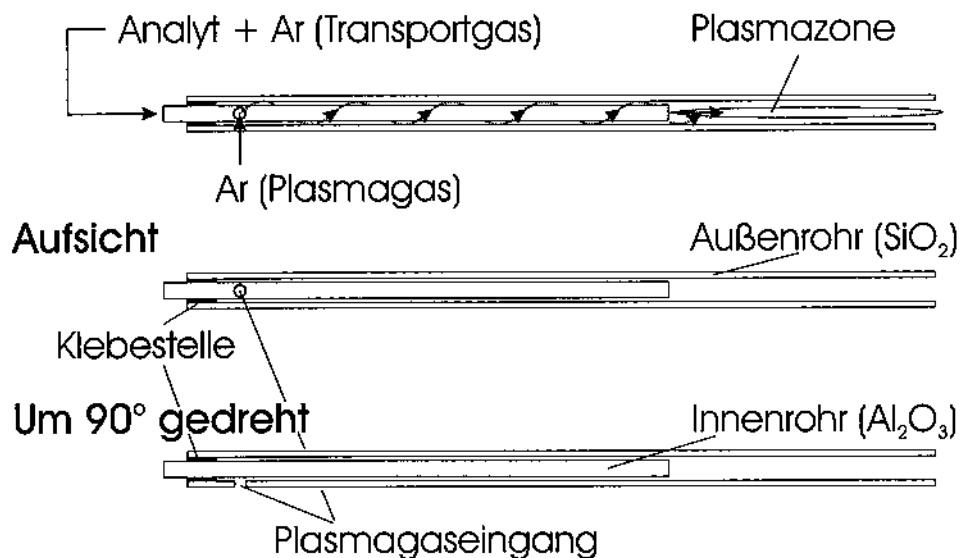
Die Anregungseinheit besteht aus zwei Elementen: dem Entladungsrohr und dem modular aufgebauten Resonanzraum.

##### 3.2.3.1. Entladungsrohr

Das Maximum der elektrischen und magnetischen Feldstärke wird in einem bestimmten Punkt des Anregungsraumes erreicht. Hier befindet sich das Entladungsrohr, senkrecht zum Anregungsraum, exakt auf halber Höhe.

Das Entladungsrohr besteht aus zwei unterschiedlichen Rohren. Das Äußere ist aus Quarzglas gefertigt und besitzt eine seitliche Bohrung von ca. 2 mm Durchmesser. Hierbei handelt sich um den Eingang für das Plasmagas. Das innere Rohr hat einen deutlich kleineren Durchmesser und ist kürzer als das Äußere. Es besteht aus gasdichter Keramik und dient als Analyt- und Transportgaszugang. Beide Rohre sind mit Hilfe eines Zweikomponentenklebers präzise miteinander verklebt (siehe Abb. 3.3).

Das Entladungsrohr hat die Aufgabe, dem Plasma einen definierten Ausbreitungsbereich zur Verfügung zu stellen. Gleichzeitig muss es gewährleisten, dass der Analyt das Plasma erreicht und durchdringt. Das dabei vom Analyten emittierte Licht muss zum Detektor gelangen. Dabei müssen zwei Gasströme sinnvoll zusammengeführt werden und der Analyt darf nicht kondensieren. In der Praxis werden zwei Gasströme durch das Entladungsrohr geleitet. Der erste Gasstrom (Transportgasstrom) passiert den pneumatischen Zerstäuber und die Zerstäuberchamber. Hier wird er mit dem Analyten beladen. Er fungiert also in erster Linie als Transportmedium. Ein solcher Gasstrom würde ein Plasma augenblicklich löschen. Deshalb ist der Einsatz



**Abb. 3.3:** Entladungsrohr. Oben: Darstellung des Analytstromes und der Gasströme; unten: Bestandteile des Entladungsrohres und eine um 90 Grad gedrehte Darstellung

eines weiteren Gasstromes nötig. Dieser Plasmagasstrom wird mit Hilfe einer Verschraubung tangential in das Entladungsrohr eingeführt und bildet den äußeren, umhüllenden Gasstrom (Einzelheiten sind Kapitel 3.3.3 zu entnehmen). In unmittelbarer Nähe der Entladungszone vereinigen sich beide Gasströme im Plasma. Das Entladungsrohr ist ein extrem belastetes Bauteil. Es muss große Temperaturwechsel in kürzester Zeit ertragen (Plasmastart, Plasmaquenchen). Es sollte weder einer Abrasion durch das Plasma unterliegen, noch in irgendeiner Art reagieren. Seine Bauart muss so kompakt wie nur möglich sein, um Kondensationseffekte aufgrund von Temperaturdifferenzen auszuschließen.



#### 3.2.3.2. Resonanzraum

Der Resonanzraum (Hohlraumresonator) hat die Aufgabe, die Mikrowellenstrahlung, welche im Magnetron erzeugt wird, in eine stehende Welle umzuformen und aufrecht zu erhalten. Zu diesem Zweck wird die vom Generator bereitgestellte Energie im Magnetron in Mikrowellenstrahlung umgewandelt und direkt in den Resonanzraum eingespeist.

Aufgrund der Arbeitsfrequenz von 2,46 GHz und der Forderung, die Resonanzraumlänge als ganzzahliges Mehrfaches der halben Wellenlänge ( $\frac{\lambda}{2}$ ) zu gestalten<sup>2</sup>, ist die Geometrie des Resonanzraumes nicht frei wählbar. In der Industrie liegt hierfür eine Norm vor<sup>3</sup>, normierte Bauteile sind also in Industriequalität erhältlich. Das Material des Resonanzraumes muss Mikrowellenstrahlung reflektieren, darum bieten sich Metalle und Legierungen an. Der vorliegende Resonanzraum ist aus Messing gefertigt.

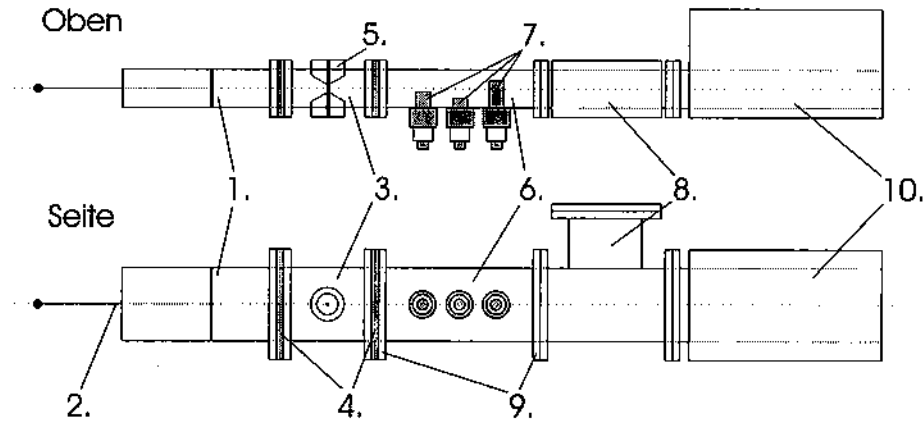
Der Resonanzraum ist modular aufgebaut (siehe Abb. 3.4). Die einzelnen Teile sind mit fest verschraubten Flanschen (9)<sup>4</sup> verbunden. Die im Magnetron (10) erzeugte Mikrowelle wird mit Hilfe einer Antenne direkt in den Resonanzraum transportiert. Es kommt zur Ausbreitung im gesamten Resonanzraum. Auf der gegenüberliegenden Seite befindet sich die Anpassung I (1). Sie dient der Veränderung der Resonanzraumlänge. Dieses wird mit Hilfe eines Schiebers (*engl. moving wall*) (2) erreicht. Der Raum ist so ausgelegt, dass im Anregungsbereich (3) die höchsten magnetischen und elektrischen Felder aufgebaut werden. Hier liegt der Knotenbereich der

---

<sup>2</sup> Die Knotenabstände einer stehenden Welle liegen bei der halben Wellenlänge ( $\frac{\lambda}{2}$ ).

<sup>3</sup> Siehe Kapitel 3.3.1

<sup>4</sup> PDR 26 10x ø 6.5



**Abb. 3.4:** Auf- und Seitenansicht der Anregungseinheit: 1 Anpassung I, 2 Anpassung I (Schieber) 3 Anregungsbereich, 4 wassergekühlte Zwischensegmente, 5 wassergekühlter Torchbereich, 6 Anpassung II, 7 Anpassung II (*engl. Stubtuner*), 8 Isolator, 9 Flanschverbindung, 10 Magnetron / Antenne.

stehenden Welle. Senkrecht zum Resonanzraum liegt zentral eine wassergekühlte Torchführung (5). In diesen Bereich wird das Entladungsrohr eingebaut. Rechts und links des Anregungsbereiches befinden sich wassergekühlte Elemente (4), die die Ausbreitung der Wärme entlang des Resonanzraumes verhindern. Neben dem Anregungsbereich liegt die Anpassung II (6). Diese besteht aus drei Metallzylindern (7) (*engl. Stubtuner*), die sehr präzise senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Welle in den Resonanzraum eingeführt werden können. Durch sie ist es möglich, eine noch feinere Abstimmung zu erhalten. Zwischen Anpassung II und dem Magnetron liegt der Isolator (8). Seine Aufgabe besteht darin, den Generator vor eventueller reflektierter Strahlung zu schützen. Am Isolator befindet sich eine Diode, mit deren Hilfe die reflektierte Leistung analog in Prozent angezeigt werden kann. Bei der Justage der Plasmaeinstellungen und für den sicheren Betrieb ist dieser Parameter unverzichtbar.

#### 3.2.4. Generator

Die Entladung des Plasmas kann nur erreicht werden, wenn dem System Energie zugeführt wird. Dies geschieht mit Hilfe eines Mikrowellengenerators geeigneter Bauart und Leistungsaufnahme. Der verwendete Generator hat eine maximale Leistung von 1200 W. Dies ist deutlich mehr, als in üblichen MIP-Anlagen verwendet wird. Der Generator ist mit dem Magnetron im Resonanzraum durch ein Koaxialkabel verbunden. Der Resonanzraum dient zur Erzeugung einer stehenden Welle, in deren Maxima der elektrischen und magnetischen Feldstärke eine Gasentladung überhaupt erst möglich wird. Die Zündung des Plasmagases erfolgt dabei mit Hilfe eines Teslafunken.

Die Energieversorgung ist allerdings nicht die einzige Aufgabe des Generators. Er fungiert auch als Steuer- und Überwachungseinheit. Der Generator beherbergt eine Reihe von Sicherheitssystemen, die zum Schutz des gesamten Systems dienen. Neben eingebauten Not-Aus-Schaltern befindet sich hier ein automatisches Kühlwasserüberwachungssystem. Weiterhin besteht die Möglichkeit sowohl die eingespeiste als auch reflektierte Leistung abzulesen. Im Resonanzraum - in Höhe des Isolators - befindet sich eine Messdiode, welche die reflektierte Leistung analog wiedergibt. Die reflektierte Leistung in Prozent der eingespeisten Leistung kann am Generator abgelesen werden. Die exakten technischen Angaben sind dem Anhang zu entnehmen.

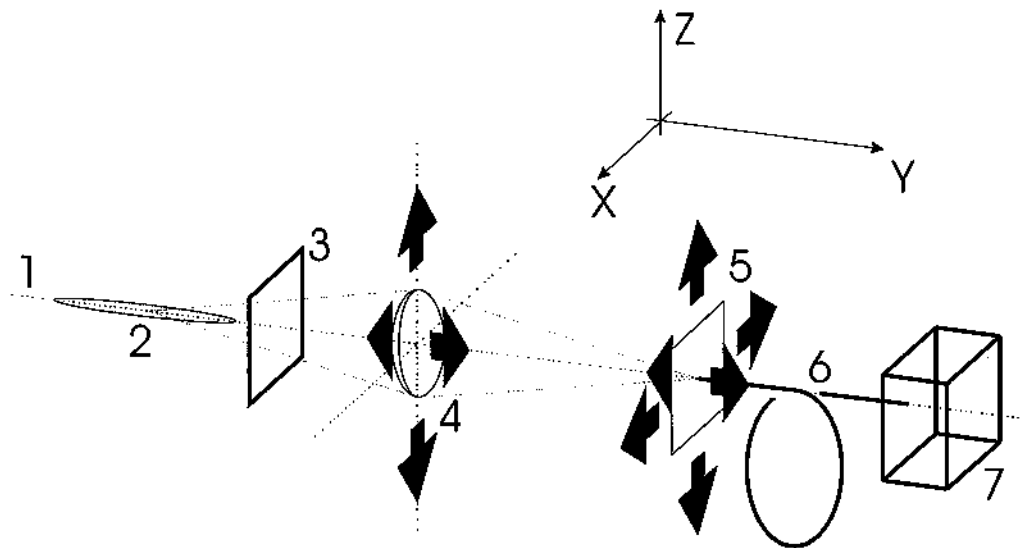
#### 3.2.5. Optisches System/Signaldetektion

Das vom Plasma in den gesamten Raumwinkel abgestrahlte Licht soll zum größtmöglichen Teil dem Spektrometer zugeführt werden. Da das Plasma nicht

### 3. Ergebnisse und Diskussion

punktförmig, sondern langgestreckt ist, macht die Beobachtung entlang der Ausbreitungsrichtung des Plasmas durchaus Sinn.

Diese (*engl. end-on*) Beobachtungsart<sup>5</sup> wird ebenfalls bei modernen ICP-Systemen angewandt. Sie hat den Vorteil eines größeren Informationsgehaltes. Dies wird allerdings mit dem Nachteil höheren Untergrundes erkaufte. Durch den Systemaufbau ist eine Beobachtung des Plasmas über den gesamten Raumwinkel nicht möglich. Durch die Anordnung der Torch und des Resonanzraumes um das Plasma sind lediglich die Enden des Plasmas zu sehen. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, das Licht über einen möglichst großen Raumwinkel zu bündeln, um es dann auszuwerten.



**Abb. 3.5:** Schematische Darstellung des Optischen Systems mit angedeuteten Variationsmöglichkeiten der Kollektorlinse und des Lichtleiterträgers im dreidimensionalen Raum: 1 optische Achse, 2 Plasma, 3 Schutzfenster (Quarzglas), 4 plankonvexe Linse (Quarzglas), 5 Lichtleiterträger, 6 Lichtleiter, 7 Monochromator

<sup>5</sup> Die Beobachtung des Plasmas von der Seite wird dagegen als *engl. side-on* bezeichnet.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Das emittierte Licht des Plasmas wird von einer plankonvexen Kollektor-Linse gebündelt und auf einem Lichtleiter abgebildet. Dieser mündet im Eintrittsspalt eines Monochromators. Da in diesem System eine *end-on* Betrachtung praktiziert wurde, muss die Linse vor den das Plasma verlassenden Teilchen geschützt werden. Geschieht dies nicht (Teilchen scheiden sich an der Linsenoberfläche ab), leidet die Linse in kürzester Zeit und die Transparenz sinkt sehr schnell. Sowohl die Linse als auch der Lichtleiterträger sind justierbar. Die gesamte Anordnung ist auf einer optischen Bank montiert. In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Detektorsysteme eingesetzt. Das erste wurde hauptsächlich zu Justagearbeiten verwendet. Es handelt sich um einen Dioden-Array-Detektor mit planar abbildendem holografischen Gitter, welches ein Diodenarray ausleuchtet. Dieses System erlaubt eine *online*-Betrachtung des Plasmas, mit einer Auflösung, die Elementspektroskopie allerdings nicht mehr zulässt.

Tabelle 3.1.: Verwendete Detektorsysteme

System	Anzahl der Striche /mm	reziproke Dispersion nm/mm	
Diodenarray	360	-	1024 Dioden
Monochromator I	2400	0,55	-
Monochromator II	1200	1,10	-

Die quantitative und qualitative Analyse wird mit einem Gittermonochromator in Paschen-Runge-Aufstellung durchgeführt. Das Gerät besteht aus zwei Monochromatoren, welche den Wellenlängenbereich von 165 bis 790 nm abdecken. Eine schnelle sequentielle Analyse ist lediglich in Bereichen von ca. 100 nm möglich, da der gesamte Wellenlängenbereich in sieben Teilbereiche unterteilt ist. Jedem dieser Teilbereiche ist ein separater Lichtleiter fest zugewiesen. Da während einer Messung lediglich ein Lichtleiter arbeitet, ist ein Wechsel der beobachteten Wellenlänge u.U. mit einem

Lichtleiterwechsel verbunden. Die Lichtleiter münden im Eintrittsspalt und führen das emittierte Licht so dem Monochromator zu. Bestandteil des Detektorsystems ist weiterhin eine EDV-Anlage mit einer 386 CPU und Analysensoftware mit mehreren Analysenmodi.

#### **3.2.6. Gasversorgung**

##### **3.2.6.1. Gassystem**

Das Gassystem erlaubt sowohl die Versorgung des Plasmas mit Arbeitsgas als auch die Versorgung des Aerosolgenerators mit Zerstäubergas (siehe Abb. 3.1). Das Arbeitsgas wird einem handelsüblichen Druckgasbehälter mittels Reduzierventil entnommen und weitergeleitet. Die präzise Regulierung der Gasströme übernehmen elektronisch geregelte Massenflussregler (MFC). Jeder MFC verfügt über einen definierten Arbeitsbereich und wird in Prozent geregelt. Die kalibrierten MFC's sind in der Lage, innerhalb ihres Arbeitsbereiches eingestellte Flüsse sehr präzise konstant zu halten. Dies gilt jedoch nur bei einer konstanten Temperatur. Eine thermische Isolierung hat eine deutliche Verbesserung der Signalschwankung geliefert. Dies ist mit der Temperaturempfindlichkeit der verwendeten Magnetventile zu erklären.

##### **3.2.6.2. Plasmagas**

In dieser Arbeit wurde ausschliesslich Argon als Plasmagas verwendet<sup>6</sup>. Die Aufgabe des Plasmagases ist es, zur Aufrechterhaltung des Plasmas Elektronen zur Verfügung zu stellen. Das Plasmagas sollte über eine geeignete Ionisationsenergie verfügen, um die Energie so auf den Analyten zu übertragen. Es kommt zur Wechselwirkung zwi-

---

<sup>6</sup> Es wurde Argon einer garantierten Reinheit von 99,9996% (4.6) eingesetzt.

schen Materie und Strahlung. Diese Wechselwirkung muss über hinreichend lange Zeiträume konstant gehalten werden. Die Analytumgebung sollte inert sein, um evtl. Nebenreaktionen auszuschließen und hohe Ausbeuten an freien Atomen zu erlauben. Letztlich sollte das Plasmagas eine geringe Eigenemission aufweisen oder in einem anderen Wellenlängenbereich liegen als das beobachtete Element. Um Wandverluste zu minimieren, ist ebenfalls eine geringe Wärmeleitfähigkeit erwünscht.

Argon ist für die Bestimmung von Schwermetallen somit die beste Alternative, es ist relativ preisgünstig und seine Eigenschaften sind aus spektroskopischer Sicht ebenfalls gut. Sein Spektrum erlaubt die Beobachtung vieler Elementlinien. Für Alternativgase wären höhere Gasflüsse zum Schutz des Entladungsrohres nötig (Verdünnung des Analyten), bzw. eine Vielzahl von Molekülbanden würde die Beobachtung behindern.

#### 3.2.7. Zündung des Plasmas

Die Zündung des Plasmas erfolgt von außen, unmittelbar am Entladungsrohr. Während das Entladungsrohr<sup>7</sup> vom trockenen Arbeitsgas umspült wird, liefert der Generator die zum Unterhalt des Plasmas nötige Energie an das Magnetron (volle Arbeitsleistung). Ein Teslafunkengenerator, von außen an das Entladungsrohr gehalten, verursacht innerhalb des Gasstromes Entladungen und initiiert so die Zündung des Plasmas. Erst jetzt sollte dem System der Analyt als nasses Aerosol zugeführt werden, ohne das Plasma zu löschen. Die Voraussetzung für problemloses Zünden ist die optimale Einstellung der Schieber am Resonanzraum (Resonanzraumgeometrie)

---

<sup>7</sup> Das System darf mit dem Lösemittel benetzt sein, dies hat keinen Einfluss auf das Zündverhalten.

und eine ausreichende Kühlung des Systems.

## 3.3. Systemanpassung

### 3.3.1. Anpassung der Wellenausbreitung im Resonanzraum

Ein Resonanzraum kann theoretisch jede beliebige Dimension erhalten, die Verhältnisse der Resonanzraumdimensionen sind jedoch festgelegt. Diese sind u.a. von der Generatorfrequenz abhängig. Bestimmte Abmessungen und geometrische Formen haben sich dabei durchgesetzt, deshalb sind die kommerziell lieferbaren Bauteile normiert<sup>8</sup>. In dieser Arbeit wird ein Rechteckhohlleiter mit festgelegtem Querschnitt (68 x 36 mm) und variabler Länge eingesetzt.

Idealerweise befindet sich die Anregungszone in einem eng definierten Bereich des Resonanzraumes. Da es trotz standardisierter Baugruppen nicht gelingt, diesen Bereich exakt zu berechnen, sind Vorrichtungen zur Anpassung der Welle an die Last (Plasma) nötig.

Im vorliegenden System stehen zwei Komponenten zur Verfügung, um eine Anpassung vorzunehmen. Im vorderen Bereich des Resonanzraumes befindet sich ein so genannter Kurzschlusschieber. Es handelt sich hierbei um eine Metallplatte, deren Form exakt an den Querschnitt des Resonanzraumes angepasst ist. Diese kann über eine Strecke von ca. 25 cm stufenlos innerhalb des Resonanzraumes verschoben werden. Sie dient dazu, die Länge des Resonanzraumes zu variieren. Dies ist die empfindlichste Möglichkeit, um die Abstimmung des Systems zu erreichen. Die

---

<sup>8</sup> DIN 673021[27].



zweite Komponente ist ein Dreischraubentransformator, bestehend aus drei justierbaren Stäben (*engl. Stubtuner*). Es handelt sich hierbei um Metallstäbe, welche sehr präzise (Feinjustierung kleiner 1 mm) senkrecht zum Resonanzraum in diesen hineingeschoben werden können. Durch die metallischen Stifte erfährt die stehende Welle eine Veränderung der Raumgeometrie und ändert ihrerseits die Lage der Wellenknoten.

Der Einfluss beider Vorrichtungen kann nicht berechnet werden. Eine optimale Einstellung ist somit problematisch, da neben dem direkten Einfluss des Kurzschlusschiebers und der drei *Stubtuner* die Lage des Entladungsrohres in der Anregungszone mindestens ebenso wichtig ist. Empirisch ist es recht schwierig, bei der großen Anzahl von Variablen das Optimum zu ermitteln. Der Einsatz eines Simplex-Verfahrens<sup>9</sup> hat sich ebenfalls als wenig hilfreich erwiesen, da das System über etliche lokale Minima verfügt. Das Simplex-Verfahren bleibt also je nach gewählten Ausgangsbedingungen in einem solchen lokalen Minimum stecken. Die optimale Position der einzelnen Parameter muss also systematisch experimentell ermittelt werden<sup>10</sup>. Dies geschieht durch die Beobachtung eines reinen Argonspektrums (maximale Intensität) und der reflektierten Leistung (minimale Leistung).

#### 3.3.2. Wahl der Zerstäuberammer

Um eine schnelle Entfernung des Lösemittels, Volatilisierung und Dissoziation des Analyten im Plasma zu erreichen, ist es notwendig, Tropfen mit einem Durchmes-

---

<sup>9</sup> Ein Simplex-Verfahren basiert auf einem geometrischen Algorithmus zur Auffindung von Extrema eines nicht näher bekannten Ergebnisraumes dessen einzelne Punkte allerdings experimentell zugänglich sind und von dem Algorithmus als Messpunkte vorgeschlagen werden.

<sup>10</sup> Diese zeitaufwendige Prozedur muss immer dann durchgeführt werden, wenn sich in den Bereichen Gasflüsse, Entladungsrohr- oder Resonanzraumgeometrie Änderungen ergeben.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

ser nicht größer als 10  $\mu\text{m}$  zu generieren. Pneumatische Zerstäuber produzieren jedoch polydisperse Aerosole, deren Tropfendurchmesser bis zu 100  $\mu\text{m}$  erreichen können. Nur die Fraktion geeigneten Tropfendurchmessers darf das Plasma erreichen, da sonst Probleme entstehen<sup>11</sup>. Die Aufgabe der Fraktionierung übernimmt die Zerstäuberkammer.

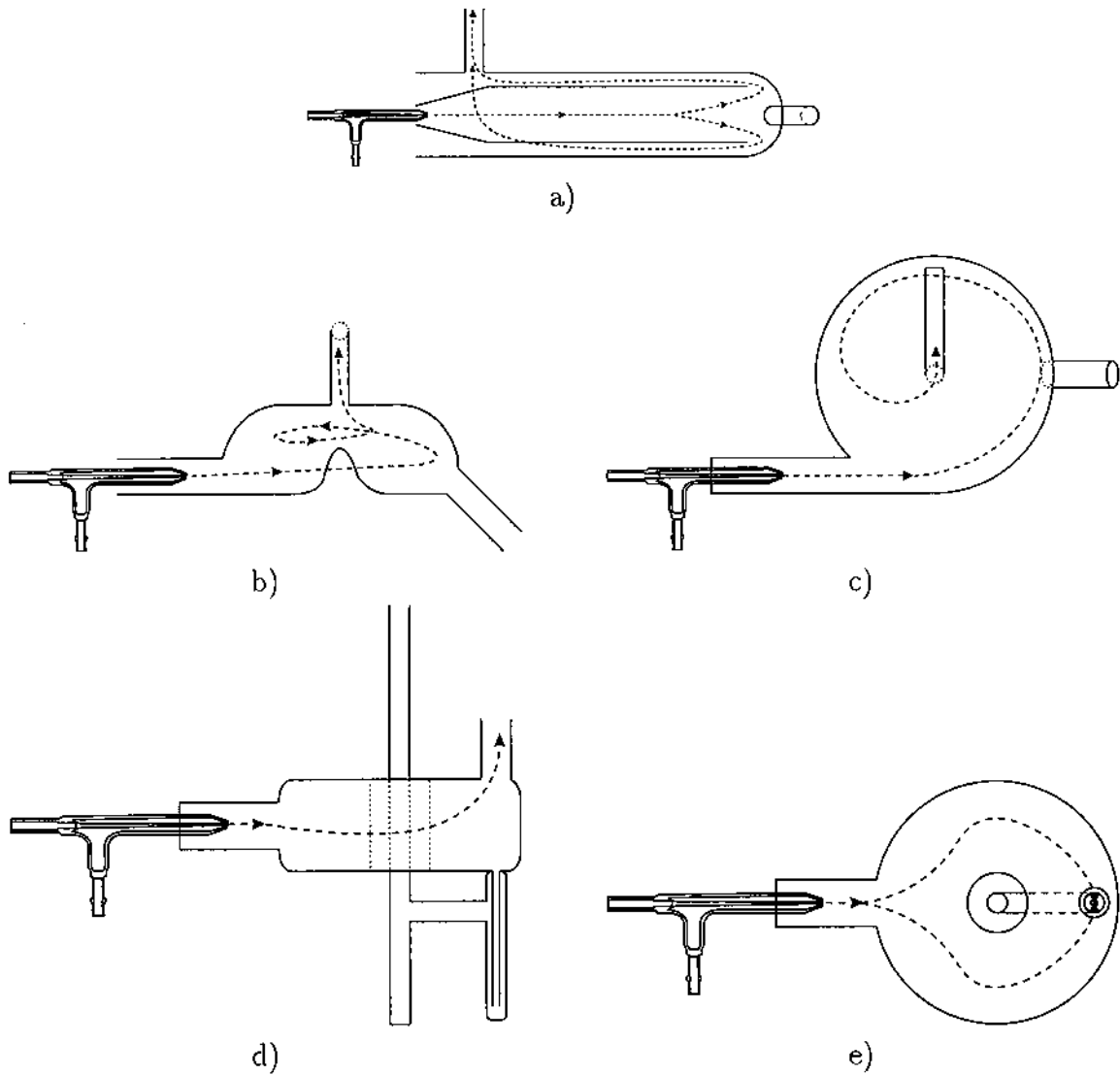
In dieser Arbeit kamen drei verschiedene Zerstäuberkammern zum Einsatz: die von Scott [28] entwickelte bizylindrische Kammer mit einem seitlichen Ausgang<sup>12</sup>, eine von Hieftje [24] entwickelte Zyklonkammer (Tangentialflusskammer), welche u.a. die Zentrifugalkraft zur Abscheidung nutzt und eine von Huang et al. [25] beschriebene torusförmige Kammer (*engl. donut shaped*). Abbildung 3.6 zeigt die verwendeten Zerstäuberkammern sowie den Weg des Aerosols zum Entladungsrohr.

Während in der Scott-Kammer (a) der Aerosolstrom nur einmal umgelenkt wird (um 180 Grad) und sonst in parallelen Röhren wandert, sind die Wege in den beiden anderen Kammern deutlich länger (b - e). Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit eines Aufpralls des Aerosols auf die Kammerwände größer. Beide Kammerarten (c und e) vereinigen zwei Prinzipien. Die Tropfenseparation hängt von dem Aufprall (Trägheit der Masse) der Tropfen an Oberflächen (Kammerwände) ab. Zusätzlich wirkt die Fliehkraft, die dafür sorgt, dass die Tropfen größerer Masse aus dem Strom gerissen werden und an den Wänden zerschellen. Welcher der beiden Vorgänge überwiegt, kann nicht bestimmt werden. In der Torus-Kammer stellt sich dem Aerosol unmittelbar ein Hindernis in den Weg (e), während in der Zyklon-Kammer noch

---

<sup>11</sup> Diese reichen von der Veränderung der Anregungsbedingungen bis zum Plasmaquenchen.

<sup>12</sup> Es handelte sich um eine Veränderung gegenüber der Originalkammer, deren Ausgang nach oben weist. Die Scottkammer wird hauptsächlich für den Einsatz in der ICP-Spektrometrie genutzt. Das Plasma brennt meist senkrecht, im Gegensatz zu dem vorliegenden System, dessen Plasma horizontal brennt. Dies machte einen Umbau nötig.



**Abb. 3.6:** Eingesetzte Zerstäuerkammern: a) Scott-Kammer (Aufsicht), b) Zyklon-Kammer (Seitenansicht), c) Zyklon-Kammer (Aufsicht), d) Torus-Kammer (Seitenansicht), e) Torus-Kammer (Aufsicht). Die unterbrochene Linie kennzeichnet den Durchgang des Aerosols durch die jeweilige Kammer, an ihrem Ausgang befindet sich das Entladungsrohr.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

die Möglichkeit des unmittelbaren Durchganges der großen Tropfen quer durch die Kammer besteht.

Innerhalb der Ausgänge der Kammern kann es zu Ansammlungen von überflüssigem Analyt kommen. Lösen sich solche Analyt-Pakete, kommt es innerhalb der Kammern zu Druckschwankungen und somit zur Erhöhung der Standardabweichung des Untergrundsignals. Durch das H-förmige Ausgangsrohr (d) ist die Torus-Kammer weit unempfindlicher gegenüber Druckschwankungen als die anderen beiden Kammern. Dies trägt zusätzlich zu den guten RSDB-Werten<sup>13</sup> dieses Aufbaus bei.

Tabelle 3.2.: Angaben zu den verwendeten Zerstäuber-kammern

Kammerform	Bizylindrisch Scott et al. [28]	Zyklon Hieftje et al. [24]	Torus Huang et al. [25]
kommerziell erhältlich	ja	nein	nein
technisch aufwendig	nein	ja	nein
RSDB <sup>a</sup> (%)	>2,0	um 1,5	<0,9
Bemerkungen zum Betrieb	druckabhängig	druckabhängig	problemlos
Volumen (cm <sup>3</sup> )	200	40	102
Transport- Effizienz (%)	1,9	2,8	3,0
Wash-out-time (s)	40	14	ca. 10

<sup>a</sup> rel. Standardabweichung des Blindwertes.

<sup>13</sup> *relative standard deviation of blank* bzw. relative Standardabweichung des Blindwertes.

#### 3.3.3. Entwicklung des Entladungsrohres

Das Entladungsrohr ist die Kontaktstelle zwischen System und Plasma. Diese Stelle ist besonders wichtig, da hier maßgeblich über die analytischen Eigenschaften des gesamten Systems entschieden wird. Soll das gesamte System verbessert werden, ist das Entladungsrohr einer der ersten Punkte, dem man sich zuwenden sollte.

In der ICP-Technologie wird der Torchentwicklung ein beträchtlicher Raum gewidmet. Zahlreiche Publikationen beschäftigen sich ausführlich mit der Problematik. Bei näherer Betrachtung kristallisieren sich einige Schwerpunkte heraus, die durchaus auf die MIP-Technologie übertragbar sind und Einzug in die Literatur gefunden haben [29–37]. Durch die Miniaturisierung kann eine Reduktion des Gasverbrauches und der benötigten Energie zu Kosteneinsparungen führen, während die Modellierung des Plasmas einen großen Einfluß auf die Anregungsbedingungen hat. Die Materialauswahl hat größte Bedeutung für die Standzeit des Rohres und beeinflusst ihrerseits die Modellierbarkeit des Plasmas. Nicht jedes Material kann problemlos in die gewünschte Form gebracht werden. Die Verwendung eines Kühlsystems soll weitere Vorteile sichern.

Daraus ergibt sich ein Eigenschaftskatalog, welcher der Entwicklung des Entladungsrohres einen Rahmen gibt. Eine Kontamination des Plasmas sollte vermieden werden und das Material deshalb von hoher Reinheit und Beständigkeit sein. Das Entladungsrohr sollte dem Analytsignal kein weiteres hinzufügen, etwa durch Anregung des Torchmaterials durch das Plasma. Das Material sollte verfügbar, preiswert und gut formbar sein. Durch die End-On-Betrachtung ist es dabei nicht notwendig, dass das verwendete Material in den relevanten Wellenlängenbereichen transparent

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

ist. Die Anforderungen an das Material, welches in unmittelbaren Kontakt mit dem Plasma tritt, sind extrem. Durch die Nähe zum Plasma werden die Entladungsrohre mit hohen Temperaturen konfrontiert. Dies erfordert einerseits einen hohen Schmelzpunkt und andererseits eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit. Darüberhinaus handelt es sich bei dem zu untersuchenden Analyten meist um Proben mit hohen Salzfrachten. Die im Plasma erzeugten Fragmente und Radikale reagieren u.U. mit dem Torchmaterial; so kommt es mit der Zeit zur Zerstörung. Aus diesem Grund spielt die Korrosionsbeständigkeit ebenfalls eine wichtige Rolle.

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit liegt somit darin, ein Entladungsrohr aus geeignetem Material herzustellen und in eine Form zu bringen, welche die Spektroskopie von Schwermetallen in wässrigen Lösungen erleichtert. Gemeint sind damit eine höhere Standzeit des Rohres sowie Wartungsfreundlichkeit gepaart mit einer besseren Modellierbarkeit des Plasmas.

#### 3.3.3.1. Materialwahl

Die Auswahl des Torchmaterials richtet sich nach mehreren Kriterien. Neben den Materialeigenschaften wie chemische Resistenz, Härte und präzise Abmessungen des Ausgangsmaterials spielen die Verfügbarkeit und der Preis eine wichtige Rolle. Da in dem vorliegenden System neben Aerosolen hauptsächlich Gase verwendet werden, ist die Gaspermeabilität des Materials ebenfalls wichtig. Die thermische Stabilität bzw. gute Temperaturwechselbeständigkeit sind ebenso essentiell. Im laufenden Betrieb befindet sich das Entladungsrohr nur teilweise innerhalb des Resonanzraumes. Dies hat zur Folge, dass entlang weniger Zentimeter das Material mit einer Temperaturdifferenz konfrontiert wird, die mehrere Tausend Kelvin beträgt. Wird das Plasma

### 3. Ergebnisse und Diskussion

gezündet oder gelöscht, muss das Entladungsrohr diese Temperaturschwankungen wiederholt aushalten. Die Abkühlung geschieht fast augenblicklich, da das System permanent mit Argon umspült wird. Die Porosität, bzw. das Rückhaltevermögen des Materials gegenüber dem Analyten ist ebenfalls von Bedeutung.

Sollen unterschiedliche Torchformen untersucht werden, spielen die mechanischen/plastischen Eigenschaften eine wichtige Rolle. Das Material sollte also durch herkömmliche Techniken bearbeitungsfähig bzw. formbar sein. Eine Kontamination des Plasmas durch das Torchmaterial sollte ebenso verhindert werden wie das Zurückhalten des Analyten - beispielsweise durch raue Oberflächen.

Der sehr anspruchsvolle Anforderungskatalog lässt die Anzahl der verfügbaren Materialien auf wenige zusammenschmelzen. Die in Frage kommenden Materialien sind z.B. neben Quarzglas ( $\text{SiO}_2$ ) auch Oxidkeramiken wie Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Bornitrid (BN) (vergl. Tabelle 3.3).

Tabelle 3.3.: Eigenschaften möglicher Torchmaterialien.

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	BN
Schmelztemperatur/°C	1950	2050	2300
Temperaturwechselbeständigkeit	sehr gut	befriedigend	-
mechanische Bearbeitbarkeit	gut	schwierig	sehr gut
Resistenz im Plasma	gut	sehr gut	befriedigend

Das am häufigsten verwendete Material ist Quarzglas. Es hat den Vorteil guter Verfügbarkeit und akzeptabler Preislage. Versierte Handwerker sind in der Lage, jede erdenkliche Form zu erzeugen. So bleiben hinsichtlich der Formbarkeit kaum Wünsche offen. Auch andere Anforderungen wie chemische Resistenz,

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Wärmeleitfähigkeit, hoher Schmelzpunkt und Temperaturwechselbeständigkeit sind ausgezeichnet. Das Material besitzt eine glatte Oberfläche, die keinerlei Deposition zulässt. Die Transparenz des Materials über weite Bereiche des elektromagnetischen Spektrums erlaubt eine Betrachtung des Plasmas von der Seite (*side-on*) - je nach gewünschtem Aufbau des Experimentes ist dies ein großer Vorteil. Die gezielte Untersuchung bestimmter Plasmabereiche wird so ermöglicht. Abhängig vom Herstellungsprozess variieren jedoch die Toleranzen des lieferbaren Ausgangsmaterials stark<sup>14</sup>. Dies hat beispielsweise einen großen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit des Volumenflusses in der Torch und somit auch auf den Gasdruck im Plasma.

Die in dieser Arbeit verwendete Oxidkeramik ist durch günstige Eigenschaften gekennzeichnet: Extreme Reinheit, hohe Korrosionsbeständigkeit, gute Wärmeleitfähigkeit, Beständigkeit in oxidierender und reduzierender Atmosphäre, Widerstandsfähigkeit im Hochvakuum, Stabilität bei hohen Temperaturen, befriedigende Temperaturwechselbeständigkeit und lange Lebensdauer<sup>15</sup>. Den Vorteilen stehen einige Nachteile gegenüber. Die außerordentliche Härte des Materials lässt mechanische Bearbeitung nur in begrenztem Rahmen zu. Das fertig konfektionierte Material - es handelt sich meistens um Isolierstäbe - ist in den seltensten Fällen unmittelbar für den Einsatz als Entladungsrohr geeignet. Es muss vorher bearbeitet werden und hierfür wird Spezialwerkzeug benötigt. Die Fertigungstoleranzen der Abmessungen (Wandstärke, Durchmesser) sind ausgezeichnet, leider sind kleine Abweichungen entlang der Längsachse möglich. Bei einer axialen Plasmabetrachtung führt dies sehr schnell zu Problemen<sup>16</sup>. Die Verfügbarkeit ist z.Zt. schwierig<sup>17</sup>, der

---

<sup>14</sup> Bei hier verwendeten Rohren betrug die Toleranz in Extremfällen bis zu 20%.

<sup>15</sup> Im laufenden Betrieb waren das ca. drei bis vier Monate.

<sup>16</sup> Die Fokussierung des Lichtes ist nicht einfach, da das gesamte Plasma verzerrt werden kann.

<sup>17</sup> Die Zulieferfirmen sind auf die Industrie ausgerichtet und hier auf spezielle Produkte, z.B. Isoliermaterial für Differenzthermoanalyse.



Preis relativ hoch.

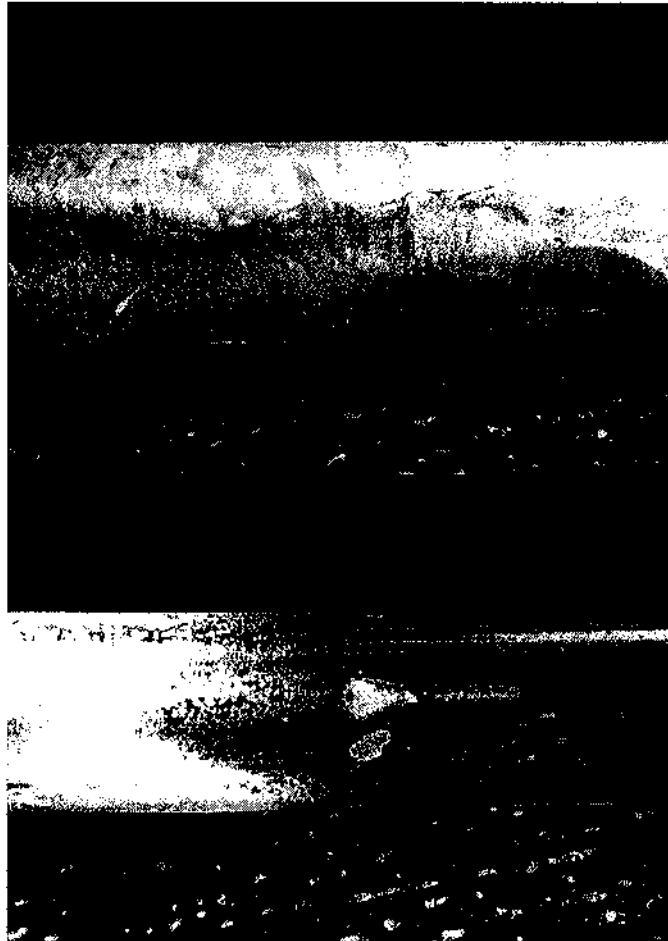
Mit Bornitrid steht ein neues Material zur Verfügung, welches hervorragende Eigenschaften aufweist. Leider existiert noch kein Anbieter für fertig konfektionierte Produkte, so dass es sich immer um Spezialanfertigungen handelt. Dies führt zu Preisen, die an eine Verwendung z.Zt. nicht denken lassen. In Zukunft wird dies jedoch sicherlich ein hoch interessantes Material werden; in dieser Arbeit wurde jedoch auf den Einsatz von Bornitrid als Torchmaterial verzichtet.

#### 3.3.3.2. Standzeit

Die Standzeit ist von mehreren Faktoren abhängig. So spielen die Materialart ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), die Positionierung (sowohl die Eintauchtiefe des Rohres in den Resonanzraum als auch der Abstand zur Führung in der Anregungseinheit) sowie die untersuchte Probe eine große Rolle.

Abb. 3.7 zeigt typische Schäden an einem äußeren  $\text{SiO}_2$ -Rohr der Tangential-Plasma-Torch. Es treten neben großflächigen auch punktuelle Schäden auf (siehe Abb. 3.7 unten). Dies deutet auf ein inhomogenes Plasma. Es führt dazu, dass regelrecht Löcher in das Material gebrannt werden.

Während die  $\text{SiO}_2$ -Komponenten in Plasmanähe stark leiden, zeigen die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Komponenten keinen Verschleiß. Das bedeutet, dass die Innenrohre aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  problemlos aus dem defekten Entladungsrohr entnommen und im Zuge eines Recyclingvorganges ohne Leistungseinbußen in ein neues Quarzglasrohr eingebaut werden können. Werden Proben mit hohen Substanzgehalten untersucht bzw. enthält der



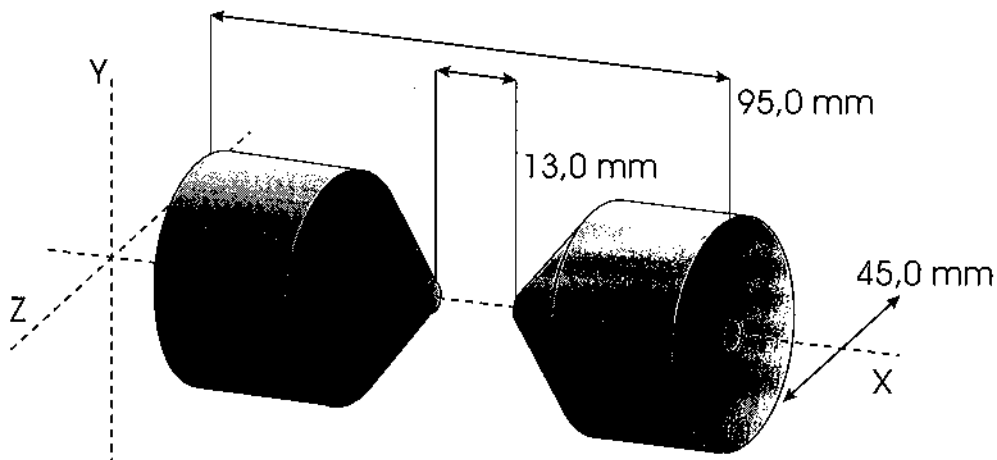
**Abb. 3.7:** Korrosion am  $\text{SiO}_2$ -Rohr an der Tangential-Plasma-Torch; Originalbreite des Rohres 6 mm

Analyt hohe Anteile an Mineralsäuren, greifen die entstehenden Molekülfragmente das  $\text{SiO}_2$ -Rohr großflächig an.

#### **3.3.3.3. Position des Entladungsrohres**

Die Entladungsrohre sind in ihrer Gestalt eng an das verwendete System angepasst. Um das Plasmavolumen genügend klein zu halten, ist der freie Durchmesser mit 6 mm vorgegeben. Dies lässt keine Abweichungen in der z- und y-Achse (siehe

Abb. 3.8) zu. Die Bohrung der beiden Metallzylinder, welche das Zentrum des Anregungsraumes bilden und im folgenden als wassergekühlte Torchführung bezeichnet werden, legen den Durchmesser des Entladungsrohres fest. Es handelt sich hierbei um zwei Messingzylinder mit einem Durchmesser von 45 mm. Jeweils ein Ende jedes Zylinders ist konisch, das andere flach. Innerhalb des Systems liegen beide Zylinder auf einer Achse, die konischen Enden sind einander zugewandt. Das Entladungsrohr liegt in den Bohrungen der Zylinder (entlang der X-Achse in Abb. 3.8), diese bilden in einem Abstand von 13 mm den Raum, in dem das Plasma erzeugt wird.



**Abb. 3.8:** Wassergekühlte Torchführung im Resonanzraum.

Durch die unmittelbare Nähe des Plasmas ist eine Kühlung an dieser Stelle angebracht. Die Zylinder sind hohl gefräst und an das Wasserkühlsystem angeschlossen. Aus den Abmessungen und dem Abstand der Zylinder folgen die Maße der verwendeten Entladungsrohre (siehe Abb. 3.9). Die Eintauchtiefe des Entladungsrohres entlang der x-Achse in die wassergekühlte Torchführung ist eine Variationsmöglichkeit, während der relative Längenunterschied zwischen Innen- und Außenrohr ein weiterer ist.

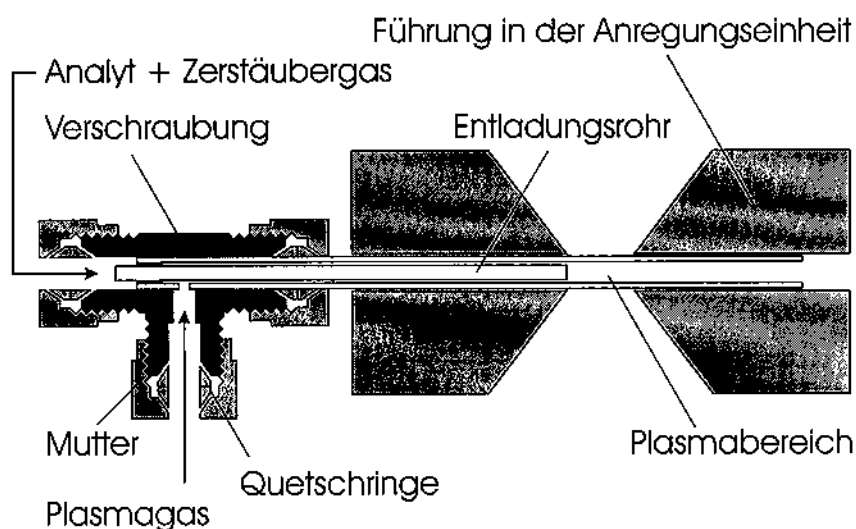


Abb. 3.9: Querschnitt durch die Führung in der Anregungseinheit, Entladungsrohr und Verschraubung.

Die Verwendung der Verschraubung macht eine zusätzliche Verlängerung des Entladungsrohres um einige Zentimeter notwendig. Trotzdem konnte das Außenrohr dieses Systems um ca. 45 mm gegenüber den Vorläufermodellen (siehe Abb. 3.10) gekürzt werden.

#### 3.3.3.4. Formgebung

Die Formgebung der Entladungsrohre folgt in erster Linie den Vorgaben des verwendeten Systems, welches z.T. bereits Abmessungen vorgibt. Andererseits müssen Anforderungen an das zu generierende Plasma erfüllt werden, um seine analytischen Fähigkeiten optimal zu nutzen. Hierzu zählen das Volumen des Plasmas und die Gasströme, welche das Entladungsrohr passieren sollen. Soll es sich bei dem Entladungsrohr nicht nur um ein Rohr handeln, ist eine Formgebung notwendig. Dabei kommt nur die Verformung durch Schmelzen oder abspannende Techniken in Frage. Die Kombination beider Techniken ist möglich. Weiterhin können Teile mit Hilfe von Verschraubungen fixiert werden.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Die Tangentialplasmatorch (siehe Abb. 3.10 A)<sup>18</sup> und die zerlegbare Tangentialplasmatorch (siehe Abb. 3.10 B) bestehen beide vollständig aus Quarzglas und besitzen im wesentlichen die gleichen Dimensionen. Den Kern beider Entladungsröhre bilden zwei kozyklindrisch ineinander liegende Röhre. Das innere Rohr ist mit der Zerstäuberammer verbunden und somit für den Analyttransport verantwortlich, während das äußere Rohr direkt mit dem Gassystem verbunden ist und dem am Ende des inneren Rohres entzündeten Plasma Raum zur Entfaltung gibt. Der Innendurchmesser des äußeren Rohres beträgt 4 mm, während das innere Rohr mit 1,2 mm deutlich kleiner dimensioniert ist. Die Wandstärke des äußeren Rohres beträgt 1,0 mm, die des Inneren ist kleiner als 0,5 mm. Das Ende des inneren Rohres ist leicht geweitet und endet ca. 4 cm vor dem Außenrohr. Die geringe Materialstärke des Innenrohres ist eine Schwachstelle, da bei Stärken von weniger als 0,5 mm die Gefahr des Schmelzens sehr groß ist. In beiden Fällen ist das gesamte Entladungsröhr ca. 17 cm lang. Das Plasmagas gelangt zu seinem Bestimmungsort durch einen Zugang, welcher tangential und im 35°-Winkel am äußeren Rohr liegt (siehe Abb. 3.10 End-On-Ansicht).

Die Verbindungen zwischen Gassystem und Entladungsröhr bzw. zwischen Gassystem und Aerosolerzeugung bestehen aus PE-Schläuchen. Für die Verbindung der PE-Schläuche mit dem Entladungsröhr wird eine PTFE-Quetsch-Verschraubung verwendet. Technische und Herstellerangaben dieser Komponenten sind dem Anhang A.3 zu entnehmen.

---

<sup>18</sup> Diese Konstruktion stimmt im wesentlichen mit der vom Autor [38] verwendeten überein, sie wurde lediglich deutlich gekürzt.

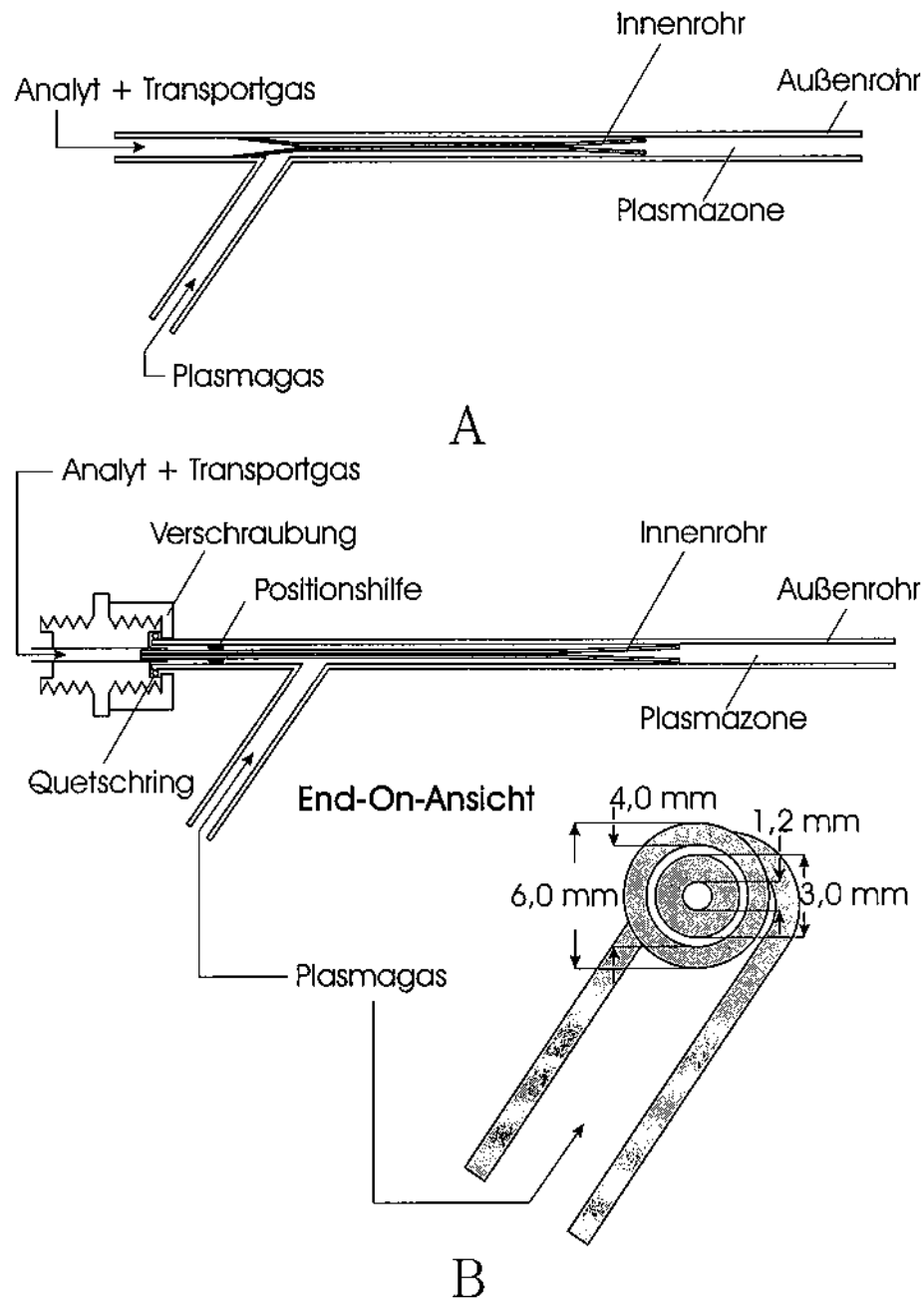


Abb. 3.10: Quarzglas-Entladungsrohre auf einen Blick: A Tangentialplasmatorch, B zerlegbare Tangentialplasmatorch

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Trotz gleicher Dimensionen sind die Entladungsrohre nicht baugleich. Das innere Rohr der Tangentialplasmatorch ist fest mit dem äußeren verbunden. Das Entladungsrohr muss von einem Fachmann in Handarbeit gebaut werden. Die Ansprüche an die koaxiale Lage beider Rohre entlang der optischen Achse lässt keine Alternative zu. Dies führt zu einem sehr hohen Anschaffungspreis des Entladungsrohres dieses Typs. Das dünne Innenrohr ist zudem sehr empfindlich. Dies wirkt sich auf die Standzeit des Entladungsrohres negativ aus.

Die zerlegbare Tangentialplasmatorch (siehe Abb. 3.10 B) ermöglicht es, den schwächsten Teil des Entladungsrohres bei einem Defekt problemlos zu wechseln. Dies macht eine komplette Neuanschaffung eines Entladungsrohres überflüssig. Sie ist im vorderen Bereich des Entladungsrohres (Plasmazone) mit Rohr A identisch. Allerdings besitzt Torch B im Gegensatz zu Torch A ein demontierbares Innenrohr. Mit Hilfe einer aufgebohrten Verschraubung und einer Positionshilfe aus Teflon ist es somit möglich, die Lage des Innenrohres im Außenrohr zu zentrieren<sup>19</sup>. Hinzu kommt die Möglichkeit, die Eindringtiefe des Innenrohres zu bestimmen. Die vorgefertigten Teile, das Y-förmige Außenrohr und das am Ende leicht geweitete Innenrohr, werden von einem Handwerksbetrieb geliefert. Weiterhin vorteilhaft: sie können sehr simpel vor Ort in ihrer Länge angepasst werden. Aufgrund der entfallenden Zentrierarbeit im Produktionsbetrieb sinken die Produktionskosten um ein Vielfaches. Die Zentrierarbeit bleibt jetzt dem Nutzer überlassen. Die deutlich höhere Lebensdauer des Außenrohres macht bei einem Defekt des Innenrohres lediglich den Austausch desselben nötig und trägt somit erheblich zur Kosteneinsparung bei.

---

<sup>19</sup> Versuche mit Justageschrauben haben sich als umständlich und zeitraubend herausgestellt.

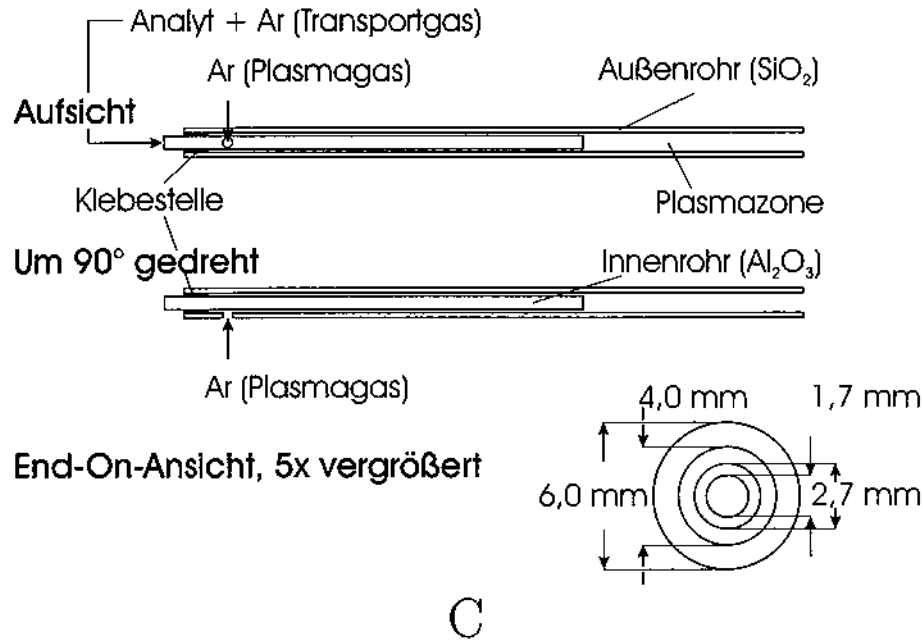


Abb. 3.11: Geklebte Tangential-Verbund-Torch

Bei aller Flexibilität des Typs B sind die Standzeiten weiterhin nicht befriedigend. Die Nachteile der oben genannten Entladungsrohre machen die Suche nach Alternativen sinnvoll. Die Tangential-Verbund-Torch ist ein völlig anderer Ansatz. Durch die Verwendung eines Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Innenrohres (siehe Abb. 3.11 C) ändern sich die Voraussetzungen an eine Entladungsrohrkonstruktion erheblich. Die geklebte Tangential-Verbund-Torch besitzt wie die Entladungsrohre A und B in Abb. 3.10 ein Außenrohr mit den gleichen Dimensionen (Innendurchmesser 4 mm; Außendurchmesser 6 mm). Im Gegensatz zu den bereits beschriebenen Modellen besteht das Innenrohr nun aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dieses ist mit Hilfe eines 2-Komponentenklebers präzise in das Außenrohr eingefügt. Die Zentrierung des Innenrohres beim Einkleben gelingt mit Hilfe einer Positionierungshilfe aus Aluminium problemlos. Entgegen den oben beschriebenen Modellen gibt es nun kein gewinkeltes Rohr für den Plasmagaszufluß mehr. Das Außenrohr verfügt an einem Ende senkrecht zur optischen Achse

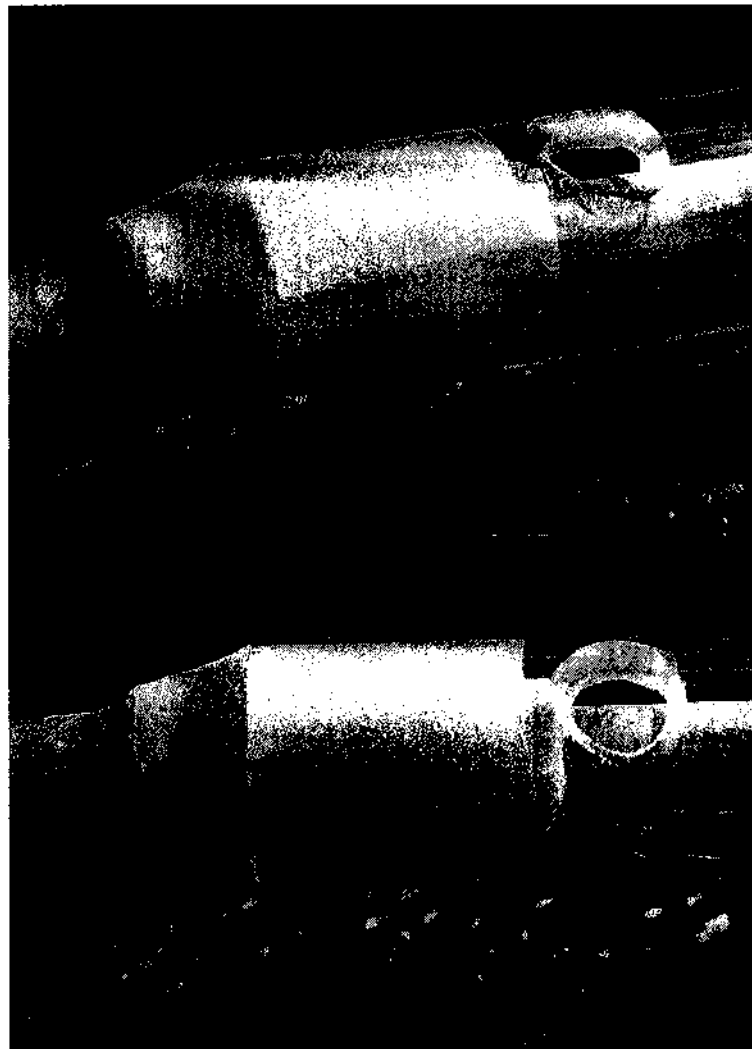


### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

über eine Bohrung. In Verbindung mit einer T-förmigen Quetschverschraubung gelangt hierüber das Plasmagas in das Entladungsrohr. Das gesamte Entladungsrohr ist 125 mm lang, das Innenrohr ist 35 mm kürzer. Während die Dimensionen des Außenrohres die gleichen bleiben wie oben, ist das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohr mit innen 1,7 mm und außen 2,7 mm deutlich dicker und dünnwandiger als die oben erwähnten. Im Unterschied zu den Rohren A und B verfügt das Innenrohr im Modell C über keine Erweiterung am Ende. Dies ist mit dem Material  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nicht erreichbar, da eine plastische Verformung - wie bei Quarzglas - nicht gelingt. Für die Verbindung des Entladungsrohres mit dem Gassystem (6 mm PE-Rohr) und dem Aerosolgenerator sorgt eine T-förmige Teflon-Verschraubung (siehe Abb. 3.9).

Der Einsatz von Aluminium-Oxid-Keramik bringt den Vorteil deutlich dünnerer Rohrwände und einer besseren Regulierung der Gasströme. Auf der kleinen Fläche des Innendurchmessers von nur 4 mm steht damit dem Plasmagas mehr Volumen zur Verfügung. Die Y-Form der oben beschriebenen Außenrohre wird zugunsten eines simplen Rohres aufgegeben. Diese Vereinfachung führt zu einer deutlichen Verkürzung der gesamten Konstruktion auf 12,5 cm (vorher 17,0 cm). Gleichzeitig muss aber eine neue Form der Plasmagaszuführung gefunden werden. Die Lösung bietet eine T-Verschraubung, welche, am äußeren Rohr befestigt, senkrecht zur optischen Achse die Zufuhr von Plasmagas ermöglicht. Eine seitlich angebrachte Bohrung im äußeren Rohr erlaubt den Gaszutritt. Gegenüber den oben genannten Entladungsrohren A und B zeigt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Rohr C) im Plasma erheblich geringere Verschleißneigung verglichen mit Quarzglas. Dies führt dazu, dass nun das Außenrohr als Verschleißteil anzusehen ist.



**Abb. 3.12:** Klebestelle der Tangential-Verbund-Torch, 4-fach vergrößert



**Abb. 3.13:** End-On-Aufnahme des Plasmas, 4-fach vergrößert

Abbildung 3.13 zeigt das resultierende Plasma. Es ist kreisförmig und von homogener Erscheinung. Die Aufnahme erfolgte mit Hilfe einer Spiegelreflexkamera und eines Umkehrringes. Zum Schutz der Kamera und um eine Überbelichtung zu vermeiden, war der Kamera ein Filterglas vorgelagert. Bei dem verwendeten Film handelte es sich um einen handelsüblichen Farbnegativfilm. Die Belichtungszeit betrug 1 s und es wurde ein Stativ verwendet.

### 3.4. Charakterisierung des Plasmas

Zur Charakterisierung eines Plasmas werden verschiedenste Parameter herangezogen. Neben Druck und Temperatur gehört die Plasmazusammensetzung sowie die Elektronendichte zu den bedeutenden Parametern. Die Anzahl der Elektronen pro Volumeneinheit (Elektronendichte) hat eine große Auswirkung auf das Anregungsverhalten (Elektronenstoßreaktionen) und die Leitfähigkeit des Plasmas.

Zu den wichtigsten Kennzahlen gehören jedoch die Plasmatemperaturen. Sie sind relativ einfach zu bestimmen und erfordern keinen komplizierten Experimentaufbau. Die Zahl der veröffentlichten Messresultate und somit die Vergleichbarkeit sind hoch. Geht man davon aus, dass es sich um ein Nichtgleichgewichtsplasma handelt, können mehrere Temperaturen je nach betrachteter Spezies bestimmt werden <sup>20</sup>. Um die praktische Nutzbarkeit eines Systems beurteilen zu können, werden seine analytischen Fähigkeiten ebenfalls betrachtet. Die Berechnung der Nachweisgrenzen (NWG) zur Bestimmung ausgewählter Schwermetalle in wässriger Lösung macht dies möglich.

#### 3.4.1. Plasmatemperaturen

In dieser Arbeit sind die Gastemperatur ( $T_{gas}$ ) und die Anregungstemperatur ( $T_{ext}$ ) des Systems experimentell bestimmt worden. Die Ergebnisse ( $T_{exp}$ ) werden zusammen mit Literaturwerten ( $T_{Lit}$ ) in den Tabellen 3.4 und 3.5 dargestellt.

---

<sup>20</sup> siehe Anhang A, Seite 87; hier wird auch allgemein das Temperaturkonzept erläutert, soweit es der Temperaturbestimmung mit Hilfe des sog. Boltzmann-Plots dient; [39–45].

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Eine Möglichkeit die Gastemperatur zu bestimmen, ist die Verwendung von Substanzen, welche OH-Gruppen enthalten. Genauer gesprochen ist es das OH-Radikal, welches als thermometrische Spezies dient. Ein großer Vorteil dieser Methode liegt darin, dass wässrige Proben die OH-Gruppen bereits enthalten. Die untersuchten OH-Banden sind in der Literatur hinreichend beschrieben [46]. Die Gastemperatur des untersuchten Systems bewegt sich mit 2656 K im Mittelfeld der verglichenen Systeme.

Tabelle 3.4.: Vergleich der Gastemperaturen.

$T_{exp}$ K	$T_{Lit}$ K	System	Quelle
-	1400-1700	Rechteck-Kammer	[47]
-	1700-2300	Waveguide-Surfatron	[47]
-	2485	Rechteck-Kammer	[48]
-	3060-3520	Rechteck-Kammer	[49]
2656	-	untersuchtes System	

Anders die Anregungstemperatur, als thermometrische Spezies wird in dieser Arbeit Eisen verwendet. In der Arbeit von *Koscholka* [48] ist Argon als thermometrische Spezies an dem selben System mit einem anderen Entladungsrohr verwendet worden. Die Temperatur des untersuchten Systems liegt um mehr als 10% höher als in der Arbeit von *Koscholka* beschrieben. Die Verwendung eines geeigneteren Entladungsrohres wirkt sich also erheblich auf die Anregungsbedingungen aus (dies konnte auch bei der Ermittlung der Nachweisgrenzen bestätigt werden).

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.5.: Vergleich der Anregungstemperaturen.

$T_{exp}$ K	$T_{Lit}$ K	System	Quelle
-	4030	Rechteck-Kammer	[47]
-	3500-3900	Rechteck-Kammer	[48]
-	3630-4930	Rechteck-Kammer	[49]
4420	-	untersuchtes System	

Die erzielten Ergebnisse sollten vor dem Hintergrund der Systemparameter betrachtet werden. Tabelle 3.6 fasst die Einstellungen des Systems zur Bestimmung der Anregungstemperatur zusammen. Für die Bestimmung der Gastemperatur gelten die gleichen Einstellungen, mit dem Unterschied, dass keine thermometrische Spezies hinzugefügt wird.

Tabelle 3.6.: Parameter der Anregungstemperaturbestimmung.

Parameter	Wert
Gasfluss (innen)	10 l/h
Gasfluss (außen)	90 l/h
Leistung	480 W
Reflektierte Leistung	< 4 %
Peristaltische Pumpe	12 ml/min
Integrationszeit	5 s
Zerstäuber-kammer	Huang
Konzentration der thermometrischen Spezies (Fe)	10 µg/ml
Entladungsrohr	Tangential-Verbund-Torch

### 3.4.2. Elementanalyse und Nachweisgrenzenbestimmung

Zur Bestimmung der Nachweisgrenze (NWG) einiger Schwermetalle sind die Gehalte durch Kalibrierung von Probenreihen unterschiedlicher Konzentrationsgehalte untersucht worden. Die Ermittlung der Kalibrierfunktion des jeweiligen Elementes gelang durch die Analyse mehrerer Lösungen mit verschiedenen Gehalten, die durch Verdünnung einer hochkonzentrierten Standardlösung 1000 µg/ml erstellt wurde. Die Messungen gelten also für den Bereich wässriger Lösungen. Ausgehend von der höchsten Konzentration wurde die nächste Lösung nur noch halb so groß angesetzt und so fort. Eine solche Konzentrationsreihe sieht wie folgt aus:

Tabelle 3.7.: Konzentrationsreihe

1	8,00 µg/ml
2	4,00 µg/ml
3	2,00 µg/ml
4	1,00 µg/ml
5	0,50 µg/ml
6	0,25 µg/ml

So wird mit wenigen Lösungen ein größerer Konzentrationsbereich in der Größenordnung von ein bis zwei Dekaden erreicht. Zusätzlich ist der Informationsgehalt im kritischen Bereich der zu bestimmenden Nachweisgrenze am höchsten.

Die Berechnung der NWG erfolgte gemäß:

$$NWG = \frac{k * \sigma_B}{E} \quad (3.1)$$

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Die Gültigkeit der Gausschen Normalverteilung wird in dieser Arbeit vorausgesetzt. Um eine hinreichend hohe statistische Sicherheit zu gewährleisten, besitzt die Konstante  $k$  hier den Wert drei. Dies gewährleistet eine hinreichend hohe Sicherheit, dass der Messwert innerhalb der Gauss-Kurve liegt.  $\sigma_B$  entspricht der Standardabweichung einer Stichprobe für  $n$  Messwerte und bezieht sich auf den Blindwert der Probe<sup>21</sup>.

$$\sigma_B = \sqrt{\frac{\sum (x_B - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (3.2)$$

Die Bestimmung der Intensitätswerte erfolgte durch Mehrfachmessung der jeweiligen Lösung. Dabei wurden mindestens zehn Messwerte je Konzentrationsbereich aufgenommen. Das arithmetische Mittel ( $\bar{x}$ ) wurde gebildet und das Ergebnis in einer Auftragung der relativen Intensität gegen die vorgegebene Konzentration der verwendeten Lösung dokumentiert. Die daraus resultierende Auftragung ergibt die Kalibrierfunktion mit der Steigung  $E$ . Die gewählten Konzentrations-Werte im unteren Bereich sind bewusst dichter gelegt. Der in diesem Bereich höhere relative Fehler wird durch die höhere Anzahl der Messwerte kompensiert und verliert so an Einfluss.

Voraussetzung für eine Messung ist allerdings die Konstanz der Versuchsbedingungen. Es hat sich gezeigt, dass das System ab dem Zeitpunkt des Plasmastarts eine gewisse Zeit braucht, um diese Konstanz der gemessenen Intensitäten zu erreichen. Die direkt nach dem Plasmastart detektierten Intensitäten des Blindwertes zeigten bis zu einem bestimmten Punkt eine kontinuierliche Abnahme. In Abbildung 3.14 sind fortlaufend die Intensitäten zweier Elementlinien in relativen Einheiten dargestellt. Bei der intensiveren Linie handelt es sich um eine Kupfer- (327,396 nm [50])

---

<sup>21</sup> Als Blindlösung diente deionisiertes Wasser, welches auch zur Herstellung der Konzentrationsreihen verwendet wurde.



und bei der zweiten um eine Argon-Linie (339,239 nm [50])<sup>22</sup>. Die Verwendung zweier Linien, die nur einige nm auseinander liegen hilft dabei eventuelle Veränderungen des Untergrundes zu registrieren und zusätzlich Änderungen im Bereich der Aerosolgeneration aufzuzeigen. Der Peak in der 37ten Messung deutet beispielsweise darauf hin, dass dem System kein Aerosol zugeführt wurde, sondern lediglich Gas mit einer erhöhten Argonkonzentration. Dies ist zum Beispiel dann der Fall, wenn einer Probenlösung eine andere folgt, die durch eine Gasblase getrennt sind.

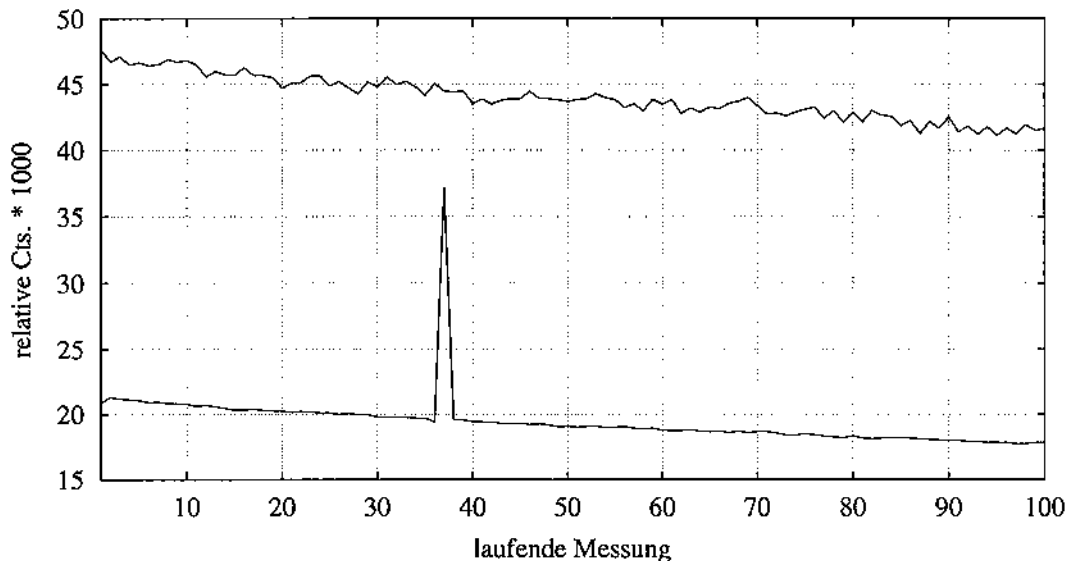


Abb. 3.14: Einbrennverhalten des Plasmas

Die anfängliche Abnahme der Intensitäten ist direkt abhängig von dem gewählten Leistungsbereich. Je höher die gewählte Leistung, desto länger braucht das System bis zur Einstellung des Gleichgewichtes. Bei einer gewählten Leistung von beispielsweise 40 % bzw. 480 W benötigt das System bis zur Gleichgewichtseinstellung ca. 50 min. Die Ursache dieses Verhaltens ist nicht klar. Neben dem Magnetron und der Elektronik des Generators kommen dafür auch die Bereiche des Anregungsraumes

<sup>22</sup> Einzelheiten zu der Untersuchungsmethode CuXAr sind dem Anhang A.2 zu entnehmen.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

in Frage. Bis die Messungen zur Konzentrationsbestimmung durchgeführt werden können, muss ein stabiler Untergrund vorhanden sein.

Nicht nur das zeitliche Verhalten des Spektrums ist von Interesse, sondern auch seine Beschaffenheit. Der Idealzustand eines vollkommen ebenen Untergrundes liegt praktisch nie vor. Der in der Realität vorliegende spektrale Untergrund erfordert eine Auswahl der Linien, welche zur Untersuchung der jeweiligen Probe herangezogen werden sollen. Abbildung 3.15 zeigt ein Spektrum im Bereich von 200 bis 480 nm,

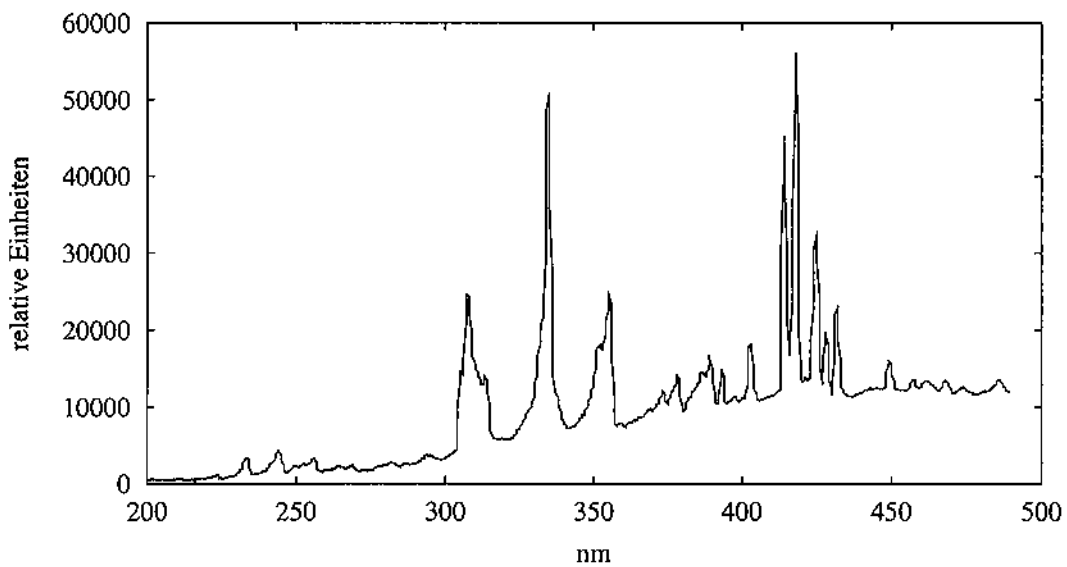


Abb. 3.15: Argonspektrum

welches entsteht, wenn destilliertes Wasser in ein Ar-Plasma transportiert wird. Der Bereich der kürzeren Wellenlänge erscheint von geringerer Intensität. Dies liegt an der Verwendung einer Quarzglaslinse, welche erst oberhalb von 254 nm vollständig transparent ist. Das Ergebnis ist ein strukturiertes Spektrum, welches recht bandenreich ist. Es ist zu beachten, dass die Auflösung des hier verwendeten Spektrometers größer als 1 nm ist. Die Intensitätsunterschiede innerhalb des Spektrums sind er-

### 3. Ergebnisse und Diskussion

heblich. Betrachtet man das Spektrum im Bereich größerer Wellenlängen, so ist es durch ein zunehmendes Kontinuum gekennzeichnet. Es gilt nun eine Lücke zu finden, in welcher ein zu bestimmendes Element eine Spektrallinie aufweist. Diese sollte trotz des strukturierten Untergrundes weitgehend unbeeinflusst sein, damit eine quantitative Analyse möglich bleibt.

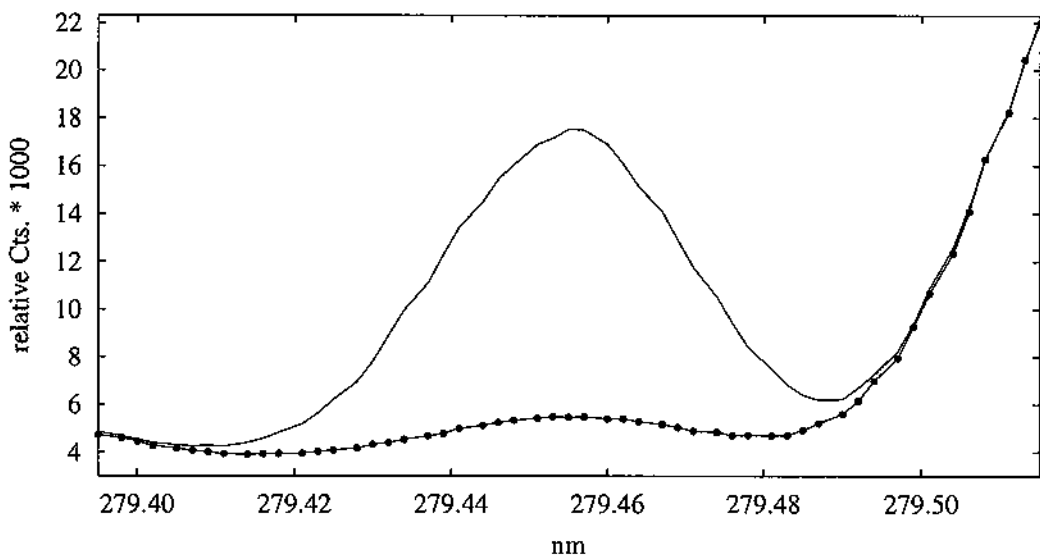


Abb. 3.16: Untergrund-Spektrum einer Mn-Linie

Die Abbildung 3.16 zeigt die Umgebung einer Manganlinie bei 279,482 nm [50]. Aufgetragen ist die Intensität in relativen Einheiten (relative Cts.) gegen die Wellenlänge in nm. Die verwendete Lösung hat eine Konzentration von 10  $\mu\text{g}/\text{ml}$  und das Maximum liegt bei 279,455 nm. Der Unterschied zum Literaturwert beträgt 0,027 nm und ist in der Gerätekalibrierung begründet. Der dazugehörige Untergrund (gepunktete Linie) weist eine hohe Intensität an der höherwelligen Flanke der Mangan-Linie auf. Dies hat erhebliche Auswirkungen auf die Festlegung der linken und rechten Wellenlängengrenze innerhalb einer Bestimmungsmethode des

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Spektrometers. Innerhalb einer solchen Methode wird eine linke und rechte Grenze bestimmt, das Linienmaximum wird ebenfalls festgelegt. Die Intensität des Signals wird als Lot zwischen dem Linienmaximum und einer gedachten Geraden zwischen der linken und rechten Grenze bestimmt. Die in dieser Arbeit angewandten Methoden sind dem Anhang zu entnehmen (siehe Anhang A.2, Seite 96).

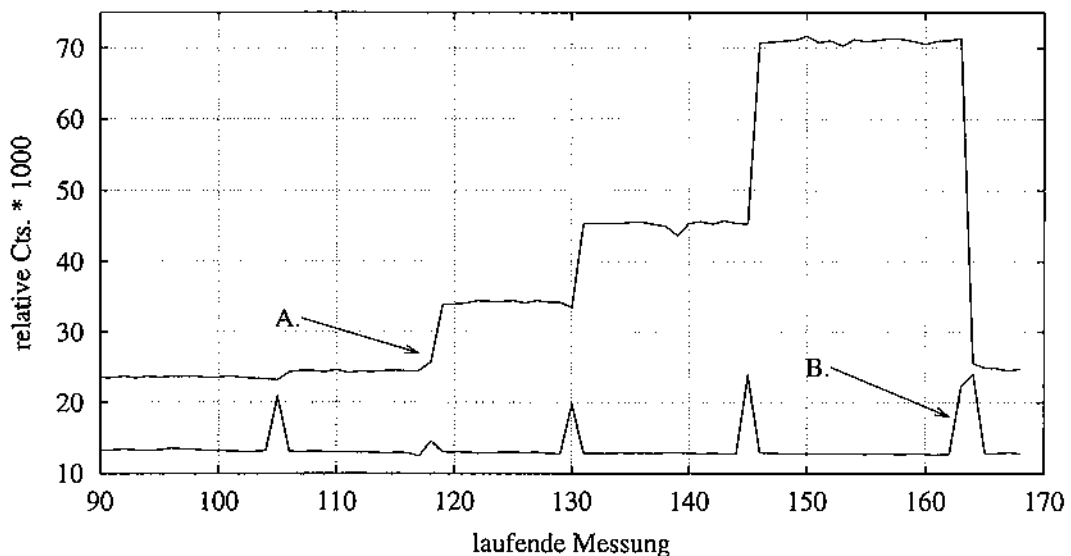


Abb. 3.17: Untersuchung einer Kupfer-Konzentrationsreihe

Ähnlich der Abbildung 3.14 ist in Abbildung 3.17 die relative Intensität gegen die fortlaufende Messung aufgetragen. Es handelt sich um die Untersuchung einer Kupfer-Konzentrationsreihe. Die Kurve A entspricht der Auftragung der Kupfer-Linie bei 327,396 nm [50] und Kurve B entspricht der schon erwähnten Ar-Linie (339,239 nm [50]). Neben den sich verändernden Intensitätswerten des Kupfersignals (die Reihenfolge der untersuchten Lösungen von links: Blindwert, 0,25  $\mu\text{g/ml}$ , 1,0  $\mu\text{g/ml}$ , 2,0  $\mu\text{g/ml}$ , 4,0  $\mu\text{g/ml}$ , Blindwert) sind an der Ar-Kurve die Wechsel zwischen Gas und der folgenden Lösung zu erkennen. Der Untergrund bleibt dabei

### 3. Ergebnisse und Diskussion

konstant und das Signal der kupferspezifischen Emission sinkt bei dem letzten Messwert auf das Niveau des ersten Blindwertes.

Tabelle 3.8.: Vergleich der Nachweisgrenzen.

Element	Wellenlänge [50] nm	NWG* <sub>exp</sub> µg/ml	NWG** <sub>Lit</sub> µg/ml	Literatur-Quelle
Fe	259,940	0,08	-	
Cu	324,754	-	2,46	[48]
Cu	327,396	0,06	0,59	[48]
Mn II	257,610	0,02	0,42	[49]
Mn I	279,482		0,27	[49]
Cr I	357,868	0,07	1,37	[48]
Cr I	357,868	-	1,11	[49]

\*Experimentell bestimmte Nachweisgrenze

\*\*Nachweisgrenze aus der Literatur

Die Nachweisgrenzen zur Bestimmung der ausgewählten Schwermetalle in wässriger Lösung sind Tabelle 3.8 zu entnehmen. Die dabei verwendeten Geräteparameter sind dagegen in Tabelle 3.9 zusammengefasst.

Tabelle 3.9.: Experimentelle Parameter zur Ermittlung der Nachweisgrenzen.

Parameter	Wert
Gasfluss (innen)	10 l/h
Gasfluss (außen)	90 l/h
Leistung	480 W
Reflektierte Leistung	< 4 %
Peristaltische Pumpe	12 ml/min
Integrationszeit	10 s
Zerstäuberammer	Huang
Entladungsrohr	Tangential-Verbund-Torch

### **3.5. Analyse einer realen Probe**

Die Elementbestimmung in einer realen Probe ist eine klassische analytische Fragestellung, die der Entwicklung einer analytischen Methode vorangeht. Zur Überprüfung der Richtigkeit und Genauigkeit der entwickelten Methode wird in dieser Arbeit eine zertifizierte Ascheprobe untersucht.

#### **3.5.1. Die Probe**

Bei der zu untersuchenden Probe handelt es sich um eine zertifizierte Probe einer Müllverbrennungsasche (Proben-Typ: BCR-CRM 176; siehe Anhang A.15 auf Seite 100). Die Gehalte von 16 Elementen der Probe sind bekannt, davon sind vier Gehalte nicht zertifiziert. Zur Bestimmung mit der MIP-AES wurde das Element Cu ausgewählt. Zum einen liegt der Gehalt von Kupfer in der Probe im mittleren Konzentrationbereich, zum anderen ist der Gehalt zertifiziert. Zusätzlich ist das zu untersuchende System hauptsächlich mit dem Element Mangan optimiert worden, um die Multielementfähigkeit zu überprüfen ist ein davon verschiedenes Element, nämlich Kupfer gewählt worden.

Als typische Ascheprobe einer Müllverbrennungsanlage sind viele (nachgewiesene) Elemente anwesend. Die Gehalte der nachgewiesenen Elemente schwanken in einem Bereich um bis zu vier Zehnerpotenzen. Mit einem zertifizierten Gehalt von 1302  $\mu\text{g/g}$  liegt Kupfer im mittleren Bereich, die Konzentrationsbereiche der übrigen Metalle schwanken zwischen Mn: 1,5  $\mu\text{g/g}$  (nicht zertifiziert) und Zn 25770  $\mu\text{g/g}$  (zertifiziert). Einzelheiten sind Tabelle 3.10 zu entnehmen.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.10.: Elementgehalte der untersuchten Probe BCR-CRM 176

Element	Gehalt $\mu\text{g/g}$	Fehler %	Typ
Cd	470	2	zertifiziert
Co	30,9	4	zertifiziert
Cr	863	4	zertifiziert
Cu	1302	2	zertifiziert
Fe	21300	5	zertifiziert
Hg	31,4	4	zertifiziert
Ni	123,5	3	zertifiziert
Pb	10870	2	zertifiziert
Sb	412	4	zertifiziert
Se	41,2	5	zertifiziert
Tl	2,85	7	zertifiziert
Zn	25770	2	zertifiziert
As	93,3	-	nicht zertifiziert
Mn	1,5	-	nicht zertifiziert
S	44600	-	nicht zertifiziert
V	43	-	nicht zertifiziert

#### 3.5.2. Der Aufschluss

Zur Lösung der Bodenprobe mittels Hochdruckaufschluss wurde ein Autoklavsystem verwendet (siehe Anhang A.3 auf Seite 98). Es besteht aus einem Heizblock, der 10 Aufschlussgefäße aufnehmen kann. Die Probe wird in einem Reaktionsgefäß aus PTFE mit dem Aufschlussmittel versetzt und in ein Druckgefäß aus Titan eingesetzt. Das System wird einer Temperatur von maximal  $200^{\circ}\text{C}$ , über eine vom Programm diktierte Zeit, ausgesetzt. Der dabei auftretende Druck kann maximal bis zu 2 MPa betragen.

Das Autoklavsystem bietet den Vorteil, dass eine Kontamination und Verlust des Analyten während des Aufschlusses verhindert wird und die Aufschlusszeit kurz ge-

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

halten werden kann. Die Verwendung von PTFE als Material für das Reaktionsgefäß hat den Vorteil einer schnellen Wiederverwendung und eines minimalen Reinigungsaufwandes bei hoher Reaktionsträgheit.

Die pulverförmige Probe wird vor der Einwaage bei ca. 100 °C ca. 6 Stunden bis zur Gewichtskonstanz erwärmt. Eine bestimmte Menge der Probe (Einwaage < 1 g) wird in das Reaktionsgefäß aus PTFE eingewogen. Anschließend wird mit Hilfe des Autoklavsystems ein mehrstündiger Hochdruckaufschluss durchgeführt (siehe auch Tabelle 3.11). Königswasser dient als Aufschlussmittel, das verwendete Gesamtvolumen beträgt 4 ml. Nach vollständigem Erkalten des Aufschlusses wird die Lösung quantitativ in einen Standkolben überführt. Zu diesem Zweck wird der feste Rückstand abfiltriert und dabei mehrmals mit verdünnter Salzsäure gespült. Anschließend wird die Probe verdünnt und ist für die Analyse bereit.

Tabelle 3.11.: Aufschlussbedingungen

	Temperatur	System	Bedingungen
Trocknen	100°C	Ofen	bis Gewichtskonstanz
Auslaugen	100°C	Autoklav	1 h
Aufschließen	200°C	Autoklav	3 h



### 3.5.3. Bestimmung des Elementgehaltes der Probe

Als zu bestimmendes Element der Bodenprobe ist Kupfer ausgewählt worden. Bei 327,396 nm [50] besitzt es eine geeignete Element-Linie. Die Untersuchung der Probe erfolgt anhand des Qualitativ-Scan-Modus<sup>23</sup> mit Hilfe einer Dreipunktmessung (siehe auch Kapitel 3.4.2 auf Seite 70).

Der zertifizierte Gehalt an Kupfer in der Probe BCR-CRM 176 ist mit 1302 µg/g angegeben. Gefunden wurde ein Gehalt an 1417 µg/g. Dies entspricht einer Abweichung von 8,0 % (siehe Tabelle 3.12).

Tabelle 3.12.: Bestimmung des Cu-Gehaltes der Probe BCR-CRM 176

	Gesamtmittelwert	Fehler	Fehler
	µg/g	%	µg/g
zertifiziert	1302	2	26
experimentell	1417	8	113

Die ermittelte Abweichung des Cu-Gehaltes ist hoch. Während der Messung der Probe wurde eine veränderte Farbe des Plasmas festgestellt. Aufgrund der hohen Anzahl von Elementen in der Probe lässt das den Schluss zu, dass gravierende Änderungen der Plasmaeigenschaften erfolgten. Änderungen des Untergrundes sind unter diesen Umständen denkbar. Als mögliche Lösung bietet sich das weitere Verdünnen der Lösung an, was mit abnehmender Signalintensität erkauft wird. Alternativ ist der Einsatz des Standardadditionsverfahrens zu erwägen. Dies ist jedoch mit einem erhöhtem Probenbedarf verbunden.

---

<sup>23</sup> Der Qualitativ-Scan-Modus ist Teil der verwendeten Spektrometer-Software der Fa. Spectro.

## 4. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird zunächst ein Überblick zur Entwicklung der Atomemissions-spektroskopie gegeben. Im Fokus stehen die Methoden, welche Plasmen zur Anregung der Atome nutzen. Es folgt eine Einführung in grundlegende Vorgänge in Plasmen und die Beschreibung einzelner Anregungsquellen unter besonderer Berücksichtigung des Mikrowellenplasmas (MIP) und der ICP-Technologie.

Ausgehend von einem MIP-System hoher Leistung konnte gezeigt werden, dass mit diesem System die Bestimmung ausgewählter Schwermetalle in wässrigen Lösungen möglich ist. Zu diesem Zweck wurden wichtige Systemteile modifiziert. Ein Generator hoher Leistung sorgte für eine genügende Leistungsreserve (max. 1200 W), die Aerosolgeneration wurde mittels einer neuartigen Zerstäuber kammer verbessert und die Anregungseinheit durch ein modifiziertes Design des Entladungsrohres aufgewertet. Die Bestimmung der Eckdaten des Systems ergab eine Gastemperatur um 2656 K und eine Anregungstemperatur von 4420 K. Daneben wurden die Nachweisgrenzen für folgende Schwermetalle bestimmt: Fe (259,940 nm): 0,08 µg/ml; Cu (327,396 nm): 0,06 µg/ml; Mn (257,610 nm): 0,02 µg/ml; Cr (357,858 nm): 0,07 µg/ml. Abschließend wurde der Kupfergehalt einer realen Probe bestimmt. Hierbei handelt es sich um Müllverbrennungsasche, zertifiziertes Material des *Institute for Reference*

#### 4. Zusammenfassung

---

*Materials and Measurement* (IRMM). Experimentell wurde ein Kupfergehalt von  $\text{Cu}_{Exp}$ : 1417  $\mu\text{g/g}$  bestimmt, während der zertifizierte Kupfergehalt bei  $\text{Cu}_{Lit}$ : 1302  $\mu\text{g/g}$  lag. Die Abweichung bei der Bestimmung des Kupfergehaltes beträgt somit plus 8%.

Es zeigte sich, dass das verwendete System eine ausgezeichnete Toleranz gegenüber wässrigem Lösemittel aufweist. Durch Kombination verschiedener Materialien im Entladungsrohr gelang es weiterhin, eine Standzeit von mehreren Wochen zu erreichen, die um ein Mehrfaches von der herkömmlich verwendeter Rohre abweicht. Eine höhere Lebensdauer des Entladungsrohres geht einher mit problemloser Mehrfachbenutzung von Entladungsrohrteilen. Das Resultat der vorgenommenen Verbesserungen ist die Senkung der Standardabweichung des Blindwertes (je nach Element beträgt die Standardabweichung 0,4 bis 0,7 %), die zu einer eindeutigen Verbesserung der Nachweisgrenzen führt. Demgegenüber konnten die Anregungsbedingungen nicht gravierend verbessert werden. So zeigt ein Vergleich mit dem ICP ein erhebliches Verbesserungspotential mit Blick auf die resultierenden Nachweisgrenzen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die MIP-Technologie in bestimmten Bereichen eine echte Alternative zur aufwändigeren und damit teureren ICP-Technologie bietet.

# Literaturverzeichnis

- [1] M. Valcarcel und A. Riós. *Trends In Anal. Chem.*, 16(7), S. 385–393, 1997.
- [2] Römp. *CD Römp Chemie Lexikon-Version 1.0*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995.
- [3] H. Frey. *Vakuumbeschichtung*. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1995.
- [4] G. Janzen. *Plasmatechnik: Grundlagen, Anwendungen, Diagnostik*. Hüthig Verlag, Heidelberg, 1992.
- [5] A. Montaser und D. W. Golightly. *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1992.
- [6] J. D. Ingel und S. R. Crouch. *Spectrochemical Analysis*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1988.
- [7] Q. Jin, C. Zhu, M. W. Borer, und G. M. Hieftje. *Spectrochim. Acta*, **46B**, S. 417–430, (1991).
- [8] C. I. M. Beenakker. *Spectrochim. Acta*, **31B**, S. 483–486, (1976).
- [9] C. I. M. Beenakker, B. Bosman, und P. W. J. M. Boumans. *Spectrochim. Acta*, **33B**, S. 371–381, (1978).

- [10] C. I. M. Beenakker, P. W. J. M. Boumans, und P. J. Rommers. *Phillips Tech. Rev.*, **39**, S. 65–77, (1980).
- [11] R. B. Heimann. *Plasma spray coating: principles and applications*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1996.
- [12] E. R. Denoyer. An advanced ICP-MS instrument. Reprint from American Laboratory, 1995.
- [13] Einsatzmöglichkeiten der ICP-MS in Routine und Forschung. European ICP-MS Support Center Bodenseewerk, Perkin-Elmer GmbH, 1995.
- [14] B. D. Quimby und V. Giarrocco. Improved Analysis of Sulfur, Nitrogen, and Other Heteroatomic Compounds in Gasoline- and Diesel-Range Materials Using GC/Atomic Emission Detection. Hewlett Packard Application Note 228-394, 1997.
- [15] Hewlett Packard G2350A Atomic Emission Detector for Gas Chromatography. URL: <http://www.hp.com/go/chem>, 1995.
- [16] D. J. Helmer und J. P. Walters. *Appl. Spectrosc.*, **38**, S. 392–398, (1984).
- [17] J. A. C. Broekaert, N. Bings, C. Prokisch, und M. Selig. *Spectrochim. Acta*, **53B**, S. 331–338, (1998).
- [18] M. Montes-Bayón, F. Camuña-Aguilar, R. Pereiro, J. E. Sánchez-Uria, und A. Sanz-Medel. *Spectrochim. Acta*, **51B**, S. 685–695, (1996).
- [19] Q. Jin, Y. Duan, und J. A. Olivares. *Spectrochim. Acta*, **52B**, S. 131–161, (1997).
- [20] R. Rezaaiyan und G. M. Hieftje. *Anal. Chem.*, **57**, S. 412, (1985).

- [21] J. A. C. Broekaert. *CLB Chem. Lab. Biotech.*, **43**, S. 319, (1992).
- [22] R. C. Culp und K. C. Ng. *Advances in Atomic Spectroscopy*, (1995).
- [23] K. A. Forbes, E. E. Reszke, P. C. Uden, und R. M. Barnes. *J. Anal. Atom. Spectrometry*, **57**, (1991).
- [24] M. Wu und G. M. Hieftje. *Appl. Spectrosc.*, **46**, S. 1912, (1992).
- [25] J. Liu, B. Huang, und X. Zeng. *Spectrochim. Acta*, **53B**, S. 1469–1474, (1998).
- [26] J. Meinhard. The Meinhard Nebulizer.  
URL: <http://www.meinhard.com>, 2000.
- [27] A. J. Baden Fuller. *Mikrowellen*. Vieweg Verlag, Braunschweig, 1974.
- [28] R. H. Scott, V. A. Fassel, R. M. Knisely, und D. E. Nixon. *Anal. Chem.*, **46**(1), S. 75–80, (1974).
- [29] K. Jankowski, R. Parosa, A. Ramsza, und E. Reszke. *Spectrochim. Acta*, **54B**, S. 515–525, (1999).
- [30] A. Rodero, M. C. Quintero, A. Sola, und A. Gamero. *Spectrochim. Acta*, **51B**, S. 467–479, (1998).
- [31] A. M. Biligic, C. Prokisch, J. A. C. Broekaert, und E. Voges. *Spectrochim. Acta*, **53B**, S. 773–777, (1998).
- [32] J. Jonkers, H. P. C. Vos, und E. A. H. T. J. A. M. van der Mullen. *Spectrochim. Acta*, **51B**, S. 457–465, (1996).
- [33] J. Mierzwa, R. Brandt, J. A. C. Broekaert, P. Tschöpel, und G. Tölg. *Spectrochim. Acta*, **51B**, S. 117–126, (1995).

- [34] V. Siemens, T. Harju, T. Laitinen, K. Larjava, und J. A. C. Broekaert. *Fresenius J Anal Chem*, **351**, S. 11–18, (1995).
- [35] K. A. McCleary, G. R. Ducatte, D. H. Renfro, und G. L. Long. *Appl. Spectrosc.*, **47**, S. 994–998, (1993).
- [36] Q. Jin, C. Zhu, W. Borer, und G. M. Hieftje. *Spectrochim. Acta*, **46B**, S. 417–430, (1990).
- [37] S. R. Goode, B. Chambers, und N. P. Buddin. *Spectrochim. Acta*, **40B**, S. 329–333, (1985).
- [38] A. Geiger. Optimierung eines neuentwickelten MIP-OES-Systems zur Bestimmung von Schwermetallen in wäßrigen Lösungen. Diplomarbeit, Gerhard-Mercator-Universität GH Duisburg, 1995.
- [39] J. P. Matousek, B. J. Orr, und M. Selby. *Appl. Spectrosc.*, **38**, S. 231, (1984).
- [40] K. Tanabe, H. Haraguchi, und K. Fuwa. *Spectrochim. Acta*, **38B**, S. 49, (1983).
- [41] R. Rezaaiyan und G. M. Hieftje. *Anal. Chem.*, **57**, S. 412, (1985).
- [42] J. Workman, P. G. Brown, D. C. Miller, C. J. Seliskar, und J. A. Caruso. *Appl. Spectrosc.*, **40**, S. 857, (1986).
- [43] P. G. Brown, J. M. Workman, D. L. Haas, P. A. Fleitz, D. C. Miller, C. J. Seliskar, und J. A. Caruso. *Appl. Spectrosc.*, **40**, S. 477, (1986).
- [44] S. R. Goode, N. P. Buddin, B. Chambers, K. W. Baughman, und J. P. Deavor. *Spectrochim. Acta*, **40B**, S. 329, (1985).
- [45] D. J. Kalncky, V. A. Fassel, und R. N. Kniseley. *Appl. Spectrosc.*, **31**, S. 137, (1977).

- [46] H. Steiner. *Ein neuartiger Wechselstromlichtbogen als Anregungsquelle für die Optische Emissions-Spektrometrie Entwicklung, Charakterisierung und Anwendung*. PhD Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität GH Duisburg, Fachbereich 6 (Chemie-Geographie), April 1989.
- [47] S. Kirschner. *Entwicklung und Charakterisierung eines mikrowelleninduzierten Plasma-Atomemissionsspektrometers (MIP-AES) zum On-line-Monitoring von Eisen in Chlorwasserstoff*. PhD Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität GH Duisburg, Fachbereich 6 (Chemie-Geographie), Januar 1998.
- [48] M. Koscholka. *Mikrowelleninduziertes Plasma-OES Optimierung eines neu entwickelten Systems*. Forschungsarbeit, Praktikum Instrumentelle Analytik, 1998.
- [49] B. Ramacher. *Charakterisierung eines neuartigen Mikrowellengenerators als Anregungsquelle für die Plasmaemissionsspektrometrie*. Diplomarbeit, Gerhard-Mercator-Universität GH Duisburg, 1993.
- [50] A. N. Zaidel, V. K. Prokofev, S. M. Raiskii, V. A. Slavnyi, und E. Y. Shreider. *Tables of Spectral Lines*. IFI/Plenum, New York, London, 1970.



# Abbildungsverzeichnis

1.1. Zwischenschritte auf dem Weg von einer festen Probe zum angeregten Atom . . . . .	5
1.2. Drei Elektroden DCP . . . . .	16
1.3. Induktiv-gekoppeltes-Plasma . . . . .	18
1.4. Microwave-plasma-torch entwickelt durch Q. Jin . . . . .	22
3.1. Detaillierter schematischer Aufbau des Spektrometers . . . . .	29
3.2. Meinhard-Zerstäuber . . . . .	32
3.3. Entladungsrohr . . . . .	34
3.4. Auf- und Seitenansicht der Anregungseinheit . . . . .	36
3.5. Schematische Darstellung des Optischen Systems . . . . .	38
3.6. Eingesetzte Zerstäuberammern . . . . .	45
3.7. Korrosion am SiO <sub>2</sub> -Rohr an der Tangential-Plasma-Torch . . . . .	52
3.8. Wassergekühlte Torchführung im Resonanzraum . . . . .	53
3.9. Querschnitt durch Anregungseinheit, Entladungsrohr und Verschraubung . . . . .	54
3.10. Quarzglas-Entladungsrohre auf einen Blick . . . . .	56
3.11. Geklebte Tangential-Verbund-Torch . . . . .	58
3.12. Klebestelle der Tangential-Verbund-Torch . . . . .	60

## *Abbildungsverzeichnis*

---

3.13. End-On-Aufnahme des Plasmas . . . . .	61
3.14. Einbrennverhalten des Plasmas . . . . .	67
3.15. Argonspektrum . . . . .	68
3.16. Untergrund-Spektrum einer Mn-Linie . . . . .	69
3.17. Untersuchung einer Kupfer-Konzentrationsreihe . . . . .	70
 A.1. Bestimmung der Gastemperatur . . . . .	 94
A.2. Bestimmung der Anregungstemperatur . . . . .	95

# Tabellenverzeichnis

1.1. Entwicklung der Atomemissionsspektroskopie . . . . .	3
3.1. Verwendete Detektorsysteme . . . . .	39
3.2. Angaben zu den verwendeten Zerstäuberkammern . . . . .	46
3.3. Eigenschaften möglicher Torchmaterialien . . . . .	49
3.4. Vergleich der Gastemperaturen . . . . .	63
3.5. Vergleich der Anregungstemperaturen . . . . .	64
3.6. Parameter der Anregungstemperaturbestimmung . . . . .	64
3.7. Konzentrationsreihe . . . . .	65
3.8. Vergleich der Nachweisgrenzen . . . . .	71
3.9. Experimentelle Parameter zur Ermittlung der Nachweisgrenzen . . . .	71
3.10. Elementgehalte der untersuchten Probe BCR-CRM 176 . . . . .	73
3.11. Aufschlussbedingungen . . . . .	74
3.12. Bestimmung des Cu-Gehaltes der Probe BCR-CRM 176 . . . . .	75
A.1. Daten zur OH-Gastemperaturbestimmung Teil I . . . . .	92
A.2. Daten zur OH-Gastemperaturbestimmung Teil II . . . . .	92
A.3. Methode TEMPOH zur Bestimmung der Gastemperatur . . . . .	93
A.4. Methode TEXC zur Bestimmung der Anregungstemperatur . . . . .	93
A.5. Daten zur Bestimmung der Anregungstemperatur . . . . .	93

## *Tabellenverzeichnis*

---

A.6. Methode CUXAR zur Bestimmung des Kupfergehaltes . . . . .	96
A.7. Methode MnART1 zur Bestimmung des Mangangehaltes . . . . .	96
A.8. Methode MnDrei zur Bestimmung des Mangangehaltes . . . . .	96
A.9. Methode CrART1 zur Bestimmung des Chromgehaltes . . . . .	97
A.10.Details der Nachweisgrenzenbestimmung . . . . .	97
A.11.Technische Angaben zum Systemteil Aerosolgeneration und Aufschluss	98
A.12.Technische Angaben zum Systemteil Generator . . . . .	98
A.13.Technische Angaben zur Anregungseinheit . . . . .	99
A.14.Technische Angaben zum Optischen System . . . . .	99
A.15.Verwendete Chemikalien . . . . .	100

# A. Anhang

## A.1. Temperaturkonzept

Im Plasma sind eine Reihe von Spezies gegenwärtig. Gelangt ein Aerosol in das Plasma, kommt es zur Entfernung des Lösemittels, Verdampfung und anschließender Dissoziation. Die Vorgänge beruhen hauptsächlich auf Stößen mit schweren Teilchen wie Atomen, Ionen und Molekülen. Es können weiterhin unelastische Stöße mit Elektronen postuliert werden, deren Wahrscheinlichkeit allerdings ist gering und ihre Bedeutung umstritten. Die Rückprozesse sind ebenfalls möglich. Die letztlich interessierenden Emissionen von Lichtquanten beruhen auf Übergängen von angeregten Atomen oder Ionen in den Grundzustand. Die erzielte Intensität ist der Einsteinschen-Übergangswahrscheinlichkeit proportional [46].

$$I_{qp} = \frac{d}{4\pi} n_q h \nu_{qp} A_{qp} \quad (\text{A.1})$$

Die Bedeutung der Variablen:  $I_{qp}$  emittierte Intensität für den Übergang von  $q$  nach  $p$ ;  $d$  Dicke der Strahlungsquelle;  $n_q$  Teilchendichte im angeregten Zustand;  $h$  Plancksches Wirkungsquantum;  $\nu_{qp}$  Frequenz der Emission;  $A_{qp}$  Einsteinsche Übergangswahrscheinlichkeit.

Auch der Umkehrprozeß der Anregung eines Atoms oder Ions ist möglich. Dies kann bei hohen Analytkonzentrationen durchaus auftreten und wird mit Selbstumkehr bezeichnet, ist allerdings unerwünscht. Befinden sich alle Prozesse mit ihren Umkehrprozessen in einem dynamischen Gleichgewicht, ist das gesamte System im thermischen Gleichgewicht. Das System ist in diesem Fall makroskopisch vollständig durch die Plasmazusammensetzung, den Druck, die Teilchendichte und die Temperatur beschrieben. Makroskopisch betrachtet gelten folgende Sätze:

1. Die Geschwindigkeit der Teilchen gehorcht der Maxwell-Verteilung
2. Die Boltzmann-Verteilung beschreibt die Energieniveaubesetzung:

$$\frac{n_q}{n_0} = \frac{g_q}{Z_0} \exp\left(-\frac{E_q}{kT}\right) \quad (\text{A.2})$$

Die Bedeutung der Variablen:  $n_q$  Teilchendichte im angeregten Zustand;  $n_0$  Teilchendichte im Grundzustand;  $g_q$  statistisches Gewicht des angeregten Zustandes;  $Z_0$  Zustandssumme;  $E_q$  Anregungsenergie des angeregten Zustandes;  $k$  Boltzmann-Konstante;  $T$  absolute Temperatur / Kelvin.

3. Der Ionisationsgrad der Plasmakomponenten kann durch die Saha-Eggert-Gleichung berechnet werden
4. Das Plancksche Strahlungsgesetz beschreibt die im Plasma vorhandene Strahlung

Besteht ein thermisches Gleichgewicht im Gesamtsystem, so besitzt die Temperatur in allen erwähnten Gesetzen den selben Wert. Ein solches Plasma ist jedoch ein theoretisches Modell und für die Spektroskopie von geringer Bedeutung, da es keine Strahlung aussendet. Emittiert das Plasma jedoch Strahlung, können die

Bedingungen, welche die Maxwell- und die Boltzmann-Verteilung sowie die Saha-Eggert-Gleichung fordern, durchaus erfüllt sein. Die Folge ist ein lokales thermisches Gleichgewicht (LTG), dessen Temperatur von der Planckschen Strahlungstemperatur abweichen kann.

In analytisch genutzten Plasmen existieren immer Temperatur- und Teilchen-Gradienten, so dass diese als inhomogen zu bezeichnen sind. Bei solchen Plasmen gilt der Ansatz nur für einen kleinen, definierten Plasmabereich und nur solange die Gradienten nicht beliebig groß werden. Daraus folgt, dass ein solches Plasma nicht mehr lediglich durch eine, sondern durch mehrere Temperaturen beschrieben werden muss. In diesen Plasmen besteht zwischen den Elektronen und anderen, schwereren Teilchen nur eine geringe Beziehung. Für jede Spezies gilt eine eigene Maxwell-Verteilung. Daraus folgen die Elektronen- ( $T_e$ ) und die Gas-Temperatur ( $T_{gas}$ ). Ionisation ( $T_{ion}$ ) und Anregung ( $T_{exc}$ ) werden ebenfalls durch unterschiedliche Temperaturen beschrieben. Ein derartiges Plasma liegt im partiell-lokalen thermischen Gleichgewicht (p-LTG) und es gilt die folgende Temperaturreihe:

$$T_e > T_{ion} > T_{exc} > T_{gas} \quad (\text{A.3})$$

Dieses p-LTG findet man in Plasmen, welche entweder mit dem ICP oder dem MIP erzeugt werden.

### A.1.1. Anregungstemperatur

Die Anregungstemperatur  $T_{exc}$  ist eine sehr wichtige Größe, die in direkter Verbindung mit der Anregungsenergie steht. Sie hat dadurch direkten Einfluss auf die Empfindlichkeit und somit auch auf die Nachweisgrenze eines Verfahrens. Der einfachste

Weg zur Bestimmung der Anregungstemperatur folgt aus der Intensitätsverteilung von Atomlinien eines Elementes, welches als thermometrische Spezies dient. Wird die Boltzmann-Verteilung mit der Einsteinschen Gleichung für spontane Emission kombiniert, so folgt:

$$I_{qp} = \frac{d}{4\pi} \frac{n_0}{Z_0} \frac{h \nu_{qp}}{g_q} A_{qp} \exp\left(-\frac{E_q}{kT}\right) \quad (\text{A.4})$$

Wird logarithmiert und eine relativen Übergangswahrscheinlichkeit eingeführt, so folgt die Gleichung:

$$\ln\left(\frac{I_{qp} \lambda_{qp}}{A_{qp,rel} g_q}\right) = \ln\left(\frac{n_0 d}{Z_0 4\pi}\right) - \frac{E_q}{kT} \quad (\text{A.5})$$

Nun lässt sich  $\ln\left(\frac{I_{qp} \lambda_{qp}}{A_{qp,rel} g_q}\right)$  als lineare Funktion von  $E_q$ , mit der Steigung  $-\frac{1}{kT}$  darstellen, unter der Voraussetzung, dass sich die Konzentration der thermometrischen Spezies während der Messung nicht ändert und damit  $\ln\left(\frac{n_0 d}{Z_0 4\pi}\right)$  konstant bleibt. Die Temperatur  $T_{exc}$  entspricht dabei der Anregungstemperatur. Das Ergebnis einer solchen Berechnung muss allerdings vorsichtig betrachtet werden. Streng genommen gilt dies nur für lokale thermische Gleichgewichte. Als Näherung für den gesuchten Wert ist dies sicherlich akzeptabel und wird oft praktiziert [39–45].

Als thermometrische Spezies hat sich das Element Eisen bewährt. Das linienreiche Spektrum ist genau untersucht (die Übergangswahrscheinlichkeiten sind sehr genau tabelliert) und es bietet eine große Anzahl verschiedener energetischer Übergänge in einem relativ kleinen Spektralbereich. Die Zufuhr der thermometrischen Spezies erfolgt in Form einer zerstäubten Eisensalzlösung<sup>1</sup>. Die Abweichungen der einzelnen

---

<sup>1</sup> Neben dem hier verwendeten Eisen-(III)-Chlorid finden noch andere Eisenverbindungen Verwendung, so z. B. Eisenpentacarbonyl oder Bis(Cyklopentadienyl)-Eisen (Ferrocen).



Messwerte werden bei Temperaturbestimmungen dieser Art oft beobachtet und sind als Hinweis darauf zu deuten, dass kein lokales thermisches Gleichgewicht vorliegt.

### A.1.2. Gastemperatur

Die Gastemperatur ist ein Maß für die Energie, welche im Plasma zur Verdampfung und Dissoziation des Analyten zur Verfügung steht. Aus diesem Grund ist die Bestimmung der Gastemperatur zur Charakterisierung des Plasmas von hoher Bedeutung. Man kann die Gastemperatur in guter Näherung mit der Rotationstemperatur gleich setzen, welche leicht aus der Intensitätsverteilung in einer Rotationsbande eines Moleküls ermittelt werden kann. Die Verdampfung und Dissoziation eines Analyten im Plasma basiert auf stoßinduzierten Vorgängen, daher ist es prinzipiell möglich, die Temperatur aus der translatorischen Energie der Plasmateilchen zu errechnen. Davon ausgehend, dass das rotatorische Gleichgewicht nur wenige Stöße nach der Einstellung des translatorischen Gleichgewichtes erfolgt, können beide Temperaturen durch die selbe Temperatur beschrieben werden. Die anderen Gleichgewichtseinstellungen, wie vibratorische und elektronische Anteile, werden erst nach viel mehr Stoßprozessen erreicht.

Der Unterschied zur Bestimmung der Anregungstemperatur besteht in der Verwendung von Rotationslinien von Molekülen (OH-Radikale) anstelle von Atomlinien. Die oben gemachten Einschränkungen (genau bekannte Übergangswahrscheinlichkeiten etc.) gelten ebenfalls für die Bestimmung der Rotationstemperatur. Die eigentliche Bestimmung erfolgt anhand des sogenannten molekularen Boltzmann-Plots. Es handelt sich dabei um die Auftragung von  $\ln \left( \frac{I_k \lambda_k}{a_k} \right)$  gegen  $E_k$  (die Anregungsenergie des angeregten Zustandes  $k$ ). Wobei  $a_k$  ein tabellierter Wert ist (die Konstante

## A. Anhang

---

enthält die Übergangswahrscheinlichkeit und die Rotationsquantenzahl). Bei  $I_k$  handelt es sich um Intensität des  $k$ -ten Überganges und bei  $\lambda_k$  um seine Wellenlänge.

Die Rotationstemperatur des Systems wird mit Hilfe von fünf Übergängen des R<sub>2</sub>-Zweiges der (0,0)-Bande am  $A^2\Sigma - x^2\Pi$ -System des neutralen OH-Radikals bestimmt. Dieses Bandensystem besitzt hohe Intensitäten und die thermometrische Spezies muss nicht gesondert hinzugefügt werden, da wässrige Lösungen untersucht werden.

### A.1.3. Daten zur Temperaturbestimmung

Tabelle A.1.: Daten zur OH-Gastemperaturbestimmung [46] Teil I

Typ	Wellenlänge nm	$a_k$
R <sub>2</sub> 13	306,968	49,1
R <sub>2</sub> 14	307,115	53,2
R <sub>2</sub> 15	307,303	57,2
R <sub>2</sub> 4	307,437	12,8
R <sub>2</sub> 3	307,703	8,9

Tabelle A.2.: Daten zur OH-Gastemperaturbestimmung [46] Teil II

Wellenlänge nm	Anregungsenergie $E_q$ $cm^{-1}$	Term $\ln\left(\frac{I_{qp} \lambda_{qp}}{a_k}\right)$	Intensität (experimentell) rel. Counts
306,968	32778	14,79	76579
307,115	32947	13,58	32915
307,303	36393	11,99	27829
307,437	36902	12,40	45193
307,703	35911	12,23	32894

## A. Anhang

Tabelle A.3.: Methode TEMPOH zur Bestimmung der Gastemperatur; Methodenart: Quantitativ+Scan

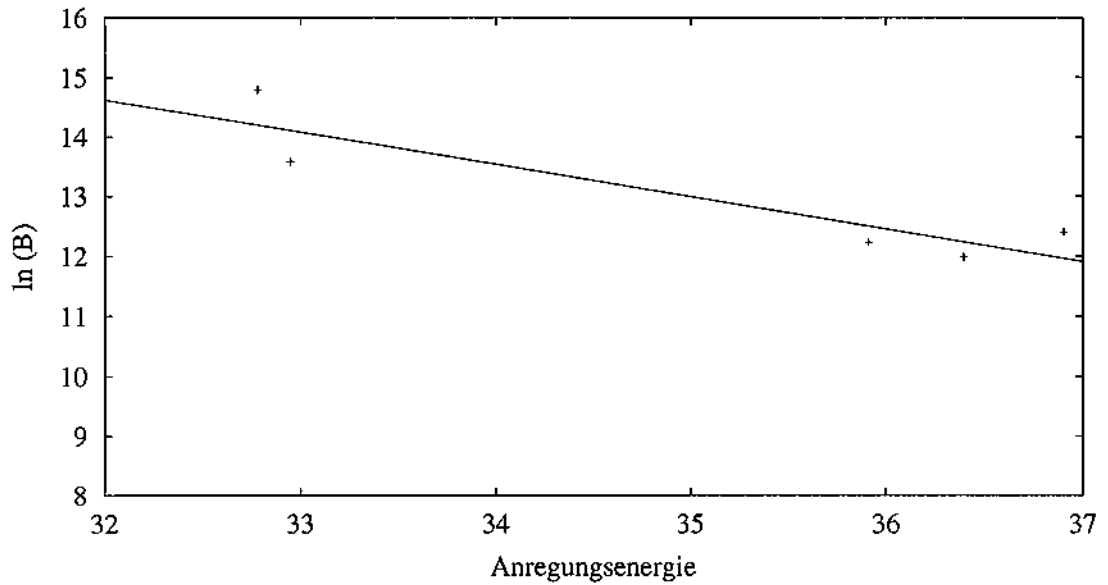
Nr	Molekül	Lambda nm	Links nm	Rechts nm	Mono	EnS/ExS	Messzeit s
1	OH	307,703	307,622	307,784	2	1/2	3
2	OH	307,437	307,390	307,485	2	1/2	3
3	OH	306,968	306,938	307,008	2	1/2	3
4	OH	307,115	307,080	307,161	2	1/2	3
5	OH	307,303	307,250	307,344	2	1/2	3

Tabelle A.4.: Methode TEXC zur Bestimmung der Anregungstemperatur; Methodenart: Quantitativ+Scan

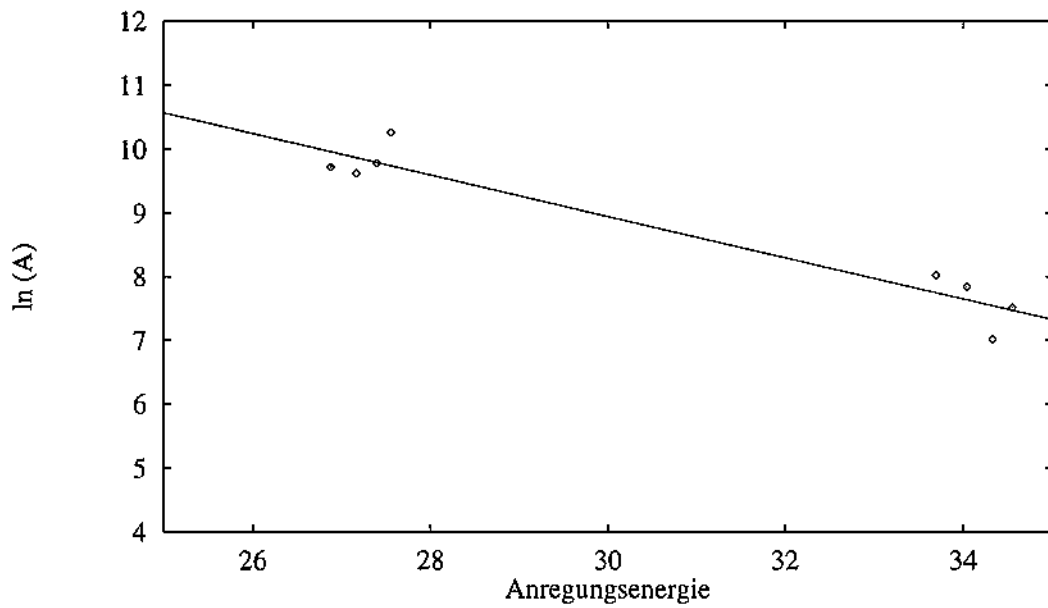
Nr	Element	Lambda nm	Links nm	Rechts nm	Mono	EnS/ExS	Messzeit s
1	Fe	376,379	376,329	376,43	2	1/5	3
2	Fe	375,823	375,773	375,874	2	1/5	3
3	Fe	374,948	374,896	375,001	2	1/5	3
4	Fe	374,826	374,776	374,876	2	1/5	3
5	Fe	374,556	374,506	374,606	2	1/5	3
6	Fe	373,713	373,663	373,762	2	1/5	3
7	Fe	373,486	373,423	373,548	2	1/5	3
8	Fe	371,993	371,945	372,046	2	1/5	3

Tabelle A.5.: Daten zur Bestimmung der Anregungstemperatur [46]

Wellenlänge nm	Anregungsenergie $E_q$ $cm^{-1}$	Term $\ln\left(\frac{I_{qp} \lambda_{qp}}{A_{qp,rel} g_q}\right)$	Intensität (experimentell) rel. Counts
371,994	26875	9,73	1212
373,487	33695	8,03	1202
373,713	27167	9,62	777
374,556	27395	9,78	572
374,826	27560	10,26	531
374,949	34040	7,84	713
375,824	34324	7,01	209
376,379	34547	7,52	223



**Abb. A.1:** Boltzmann-Plot zur Bestimmung der Gastemperatur. Ordinate: Anregungsenergie  $E_q / \text{cm}^{-1} \cdot 10^3$ ; Abszisse:  $\ln(B)$  entspricht  $\ln\left(\frac{I_{qp} \cdot \lambda_{qp}}{a_k}\right)$



**Abb. A.2:** Boltzmann-Plot zur Bestimmung der Anregungstemperatur.  
 Ordinate: Anregungsenergie  $E_q / cm^{-1} \cdot 10^3$ ; Abszisse:  $\ln(A)$   
 entspricht  $\ln\left(\frac{I_{qp} \lambda_{qp}}{A_{qp,rel} g_q}\right)$

## A.2. Elementbestimmung

Tabelle A.6.: Methode CUXAR zur Bestimmung des Kupfergehaltes; Methodenart: Quantitativ+Scan

Nr	Element	Lambda nm	Links nm	Rechts nm	Mono	EnS/ExS	Messzeit s
1	Cu	327,396	327,346	327,456	2	1/3	10
2	Ar	339,185	339,151	339,239	2	1/4	10

Tabelle A.7.: Methode MnART1 zur Bestimmung des Mangangehaltes; Methodenart: Quantitativ+Scan

Nr	Element	Lambda nm	Links nm	Rechts nm	Mono	EnS/ExS	Messzeit s
1	Mn	279,482	279,437	279,518	2	1/2	3
2	Mn1	260,569	260,515	260,614	2	1/2	3
3	Mn2	257,61	257,559	257,661	2	1/2	3
4	Mn3	259,373	259,300	259,453	2	1/2	3
5	Mn4	257,61			2	1/2	3

Tabelle A.8.: Methode MnDrei zur Bestimmung des Mangangehaltes; Methodenart: Quantitativ+Scan

Nr	Element	Lambda nm	Links nm	Rechts nm	Mono	EnS/ExS	Messzeit s
1	Mn	257,610	257,543	257,677	2	1/1	3

## A. Anhang

Tabelle A.9.: Methode CrART1 zur Bestimmung des Chromgehaltes; Methodenart: Quantitativ+Scan

Nr	Element	Lambda nm	Links nm	Rechts nm	Mono	EnS/ExS	Messzeit s
1	Cr	360,532	360,469	360,585	2	1/4	5
2	Cr1	359,348	359,268	359,429	2	1/4	5
3	Cr2	357,868	357,792	357,917	2	1/4	5
4	Cr3	267,716	267,65	267,794	2	1/1	5

Tabelle A.10.: Details der Nachweisgrenzenbestimmung

Element	Wellenlänge nm	Methode	NWG <sub>exp</sub> µg/g	$\sigma_B$ rel. Cts.	$\sigma_B$ %	Steigung E rel. Cts./µg/g
Fe	259,940	FeMonoII	0,08	36	0,64	1312
Cu	327,396	CuXAr	0,06	323	0,74	16528
Mn II	257,610	MnART1	0,02	42	0,64	7103
Cr I	357,868	CrART1	0,07	36	0,43	1530

### A.3. Technische Daten

Um ein Auffinden der gesuchten Komponenten zu erleichtern, werden sie nach dem Ort ihrer Verwendung im System aufgelistet. Das System kann so in die Teile Aerosoleinheit, Generator, Anregungseinheit und optisches System unterteilt werden. Angaben zum Analyten und verwendetem Arbeitsgas befinden sich im Anhang A.15.

Tabelle A.11.: Technische Angaben zum Systemteil Aerosolgeneration und Aufschluss

Firma	Bauteil	Bemerkungen
Meinhardt (USA)	pneumatischer Zerstäuber	Material: Borsilikatglas; Typ-A
Gilson (F)	peristaltische Pumpe	Zweikanalpumpe mit stufenloser Regulierung; Typ: Miniplus 2.
Ismatech (CH)	Schläuche für peristaltische Pumpe	Material: Tygon; Farbkodierung: orange-gelb.
Mettig (D)	Massflow Controller	Zwei Typen: bis 100 l/h und bis 50 l/h; elektronisch geregelte Magnetventile
Ancon (RUS)	Druckaufschlusssystem	Typ: MKP-01

Tabelle A.12.: Technische Angaben zum Systemteil Generator

Firma	Bauteil	Bemerkungen
Mügge (D)	MIP-Anlage	Ursprünglicher Torch-Durchmesser auf 6 mm angepasst.
	Generator	Leistung 1,2 kW, Messung der reflektierten Leistung möglich.
	Resonanzraum	Material: Messing; Querschnitt 7 X 3,5; Wassergekühltes Magnetron und Torchaufnahme; Stubtuner und Schieber zur Wellenanpassung.



Tabelle A.13.: Technische Angaben zur Anregungseinheit

Firma	Bauteil	Bemerkungen
Bola (D)	Quetsch-Verschraubungen	Material: Teflon; erlaubt die Verbindung von Glas mit Glas, von Glas mit Kunststoff.
Serto (D)	Quetsch-Verschraubungen	Material: PE; erlaubt die Verbindung von Glas mit Glas, von Glas mit Kunststoff. Das hier angewandte Prinzip erlaubt keinen Einsatz von $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Innenrohren.
ppt (D)	Teslafunkengenerator	Hochspannungsfunkengenerator dient zur Plasmazündung
Holaday Industries Inc. (USA)	Mikrowellenstrahlungsmeßgerät	Dient zur Überprüfung der Streustrahlung außerhalb des Systems
Friatec (D)	Oxidkeramik für die Entladungsrohre	Material-Typ AL 25
Glas Jahn (D)	Quarzglas für die Entladungsrohre	

Tabelle A.14.: Technische Angaben zum Optischen System

Firma	Bauteil	Bemerkungen
Spectro (D)	Monochromator	Monochromatorensystem ist baugleich mit Typ Spectro ICP-D; Paschen-Runge-System;
IKS (D)	Dioden-Array-Spektrometer	Auflösung größer 1 nm
Spindler und Hoyer (D)	Linsen	Quarzglaslinsen, transparent für Licht mit einer Wellenlänge größer als 254 nm
	Optische Bank	Optische Bank mit Reitern aus Laborbestand

## A.4. Verwendete Chemikalien

Tabelle A.15.: Verwendete Chemikalien

Firma	Substanz	Bemerkungen
Bernd Kraft (D)	Bezugslösungen	Konzentration: 1000 µg/ml ;
Millipore (USA)	Deionisiertes Wasser	Leitfähigkeit > 14 MΩ/cm <sup>2</sup>
Messer (D)	Plasmagas	Ar 4.6
Riedel de Haen (D)	HNO <sub>3</sub> <i>konz</i>	Qualität: p.a.
	HCl <sub>konz</sub>	Qualität: p.a.
Institute for Reference Materials and Measure- ments (IRMM) (B)	BCR-CRM 176	zertifizierte Ascheprobe

# Index

- Aerosol, 27
  - Aerosolgeneration, 31
  - Aerosoloptimum, 31
- Analyt, 27, 29, 30
  - kontinuierliche Analytzufuhr, 30
- Anregungseinheit, 30, 33
- Anregungszone, 42
- Argon, 30
- Beenakker*, 27
- Dioden-Array-Detektor, 38
- Elementanregung, 28
- Entladungsrohr, 27, 30, 32, 33
  - Gasführung, 34
  - Konstruktion, 33
  - Torch, 27, 30
- Gittermonochromator, 39
- Hohlleiter, 27
  - Resonator, 27
- Lösemittel, 30
- Magnetron, 27
- mikrowelleninduziertes Plasma, 27
- MIP, *siehe* mikrowelleninduziertes Plasma
- monochromatische Strahlung, 28
- Nachweisgrenze, 31
- optisches System, 30
- peristaltische Pumpe, 30
- Plasma, 7
  - Beobachtung, 38
  - Beobachtungszone, 37
  - Plasmaform, 37
  - Plasmazündung, 37
  - vierter Aggregatzustand, 7
- Plasmagas, 30
  - Plasmagasstrom, 28
  - Transportgasstrom, 28
  - Zerstäubergas, 32
- pneumatischer Zerstäuber, 31
  - Meinhardzerstäuber, 30, 32

## INDEX

---

reflektierte Leistung, 37

Resonanzraum

    Feinabstimmung, 36, 42

    Hohlraumresonator, 35

Tropfenverteilung, 29

Zerstäuberammer, 29, 32

    Donut-Kammer, 44

    Druckausgleich, 32

    Hieftje, 30

    Huang, 30, 32

    Scott, 30

    Scott-Kammer, 44

    Tropfenseparation, 29, 30

    Zerstäuberammertypen, 30

    Zyklon-Kammer, 44

## Curriculum Vitae

	Artur Geiger 20. Juni 1965 in Beuthen
1982 – 1985	Gymnasium in Dortmund Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
1985 – 1986	Grundwehrdienst in Dörverden
1986 – 1990	Grundstudium der Chemie an der Ruhr-Universität-Bochum Abschluss: Vordiplom
1991 – 1995	Hauptstudium der Chemie an der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg Diplomarbeit: "Optimierung eines neuentwickelten MIP-OES-Systems zur Bestimmung von Schwermetallen in wäßrigen Lösungen" Abschluss: Diplom-Chemiker
1995 – 1999	Forschungsarbeiten zur Dissertation
1995 – 1999	Assistenztätigkeit im Fachbereich Instrumentelle Analytische Chemie
1999 – 2000	Industrie-Trainee bei der RWE Energie AG (Forschung & Entwicklung)
seit 06/2001	Consultant bei T-Systems International

Ober-Ramstadt, 20. Juli 2005